



Universidad de Sevilla

Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear

# CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS CALIENTES MEDIANTE TÉCNICAS ANALÍTICAS AVANZADAS

Memoria presentada por

M<sup>a</sup> Carmen Jiménez Ramos

para optar al grado de Doctora en Física

Directores

Dr. D. Manuel García León

Dr. D. Rafael García-Tenonio García-Balmaseda

Dr. D. Javier García López

Sevilla, septiembre de 2013

MANUEL GARCÍA LEÓN, Catedrático de Universidad del Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear de la Universidad de Sevilla,

RAFAEL GARCÍA-TENORIO GARCÍA-BALMASEDA, Catedrático de Universidad del Departamento de Física Aplicada II de la Universidad de Sevilla y

FRANCISCO JAVIER GARCÍA LÓPEZ, Profesor Titular de Universidad del Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear de la Universidad de Sevilla,

CERTIFICAN: que la presente memoria de Tesis, titulada *Caracterización de partículas calientes mediante técnicas analíticas avanzadas*, ha sido realizada por M<sup>a</sup> CARMEN JIMÉNEZ RAMOS, bajo nuestra dirección conjunta, para optar al grado de Doctora en Física.

Y para que conste y en cumplimiento de la legislación vigente, firman el presente certificado.

En Sevilla, a 16 de septiembre de 2013.

Manuel García León

Rafael García-Tenorio García-Balmaseda

Fco.Javier García López



La Realidad es inimaginable.

**Frank Wilcze.**

*Físico. Premio Nobel 2004*

*A mi madre y a mi padre.*

*A mi hija.*

# AGRADECIMIENTOS.

---

Intentaré aprovechar la oportunidad que me brinda escribir estas palabras para agradecer sinceramente la ayuda y apoyo recibidos durante mi andadura en este mundo de la investigación.

En primer lugar, quiero agradecer a mis Directores de Tesis, los Doctores Manuel García León, Rafael García-Tenorio García-Balmaseda y Javier García López, que haya sido posible realizar esta Tesis Doctoral.

A Manolo y Rafa se les ocurrió apostar por el estudio de partículas calientes, vieron en esto un tema interesante para llevar a cabo una tesis y confiaron en mí para realizarla. Esto junto con el hecho de poner a mi disposición sus contactos, conocimientos y los medios necesarios para sacar adelante este trabajo me lleva a darles unas merecidas gracias.

A Manolo principalmente tengo que agradecer que siempre haya encontrado tiempo para mi trabajo a pesar de la gran dedicación que han requerido sus distintos cargos en la Universidad. Y hay un hecho que cambió mi rumbo profesional que debo en gran medida a Manolo: mi ingreso en el CNA. En este centro he encontrado un área de investigación que me apasiona.

Una mención especial tengo que hacer al seguimiento que Rafa ha hecho de este trabajo. Me ha acompañado desde el principio, desde mi llegada al grupo hasta el último momento de elaboración de este proyecto. Rafa me ha dado ejemplo de constancia, dedicación y paciencia.

En cuanto a lo que tengo que agradecer a Javier es complicado de resumir en cuatro líneas. Con Javier he desarrollado algunos de los experimentos más importantes de esta investigación, codo con codo. Es un hecho poco frecuente que quien te tiene que guiar científicamente además comparta todo el tiempo de laboratorio contigo, eso hace que además de aprender con él, hayamos disfrutado juntos de los enfados cuando las cosas no salían, de las risas de emoción cuando por fin se consigue lo que se busca y de todo lo que conlleva un trabajo experimental. Por supuesto que toda la formación que he adquirido en mi estancia en el CNA se la debo a él. Pero quizá lo más importante para mí y lo que quiero agradecerle a Javier especialmente es su amistad, siempre que he

necesitado hablar con él ha estado disponible, y eso sí que ha sido una suerte. Gracias Javier.

Me gustaría agradecer a Joaquín Gómez Camacho su apoyo. Como Director del CNA me ha dado el soporte necesario para seguir dedicándome a la ciencia, preocupándose de mantener mi situación laboral en este centro.

En este trabajo he podido colaborar con personas que me han ayudado mucho; los experimentos realizados con ellos y las muestras que me han proporcionado han hecho posible esta Tesis. En este grupo se encuentran: Haydn Barros, Mats Eriksson, Elis Holm, Luis León Vintró, Ylva Ranebo, Santiado Hurtado, Ignacio Vioque, Elena Chamizo, Antonio Aragón y Asunción Espinosa.

El comienzo de mi trabajo lo llevé a cabo en el Departamento de Física Aplicada II. Quiero en estos momentos acordarme de todos mis compañeros, porque hicieron de esos años una época entrañable. Pilar, Paco G., Paco N., Teo, Sara, Jesús, ... gracias a todos. En particular de esta etapa quiero resaltar la ayuda de Nacho con la radioquímica del Pu. Todo lo compartido con él fue bueno, siempre dispuesto a ayudar, un excelente compañero de despacho y un buen amigo después de los años. Y A Guillermo, que siempre te enseña otro punto de vista de las cosas.

Allí cerquita, en Reina Mercedes hice buenos contactos, y mejores amigos. Juan llegó al final pero se hizo irremediamente un hueco, ahora estamos terminando de la mano. Pepe Díaz, más de una vez me tuvo que ayudar con las cosas del REVIRA. Pepe Más, un investigador incansable, trabajador donde los haya y preocupado por lo que pasa a su alrededor. Con Haydn no sólo hice medidas de ICP-MS; alguna que otra lección me dio sobre lo que merece la pena y lo que no. No conozco a nadie que juegue con las palabras como él; raro es que no me sacara una sonrisa cada vez que coincidíamos. Y allí siguen dos de mis mejores amigos, Santi y María. Santi, gracias por tu ternura, tu ayuda siempre inteligente y por demostrarme que me quieres siempre que me ha hecho falta. María, no me entiendo con una mirada con nadie como contigo, no sé si será verdad eso de que es que somos muy parecidas, en lo malvado claro, lo que sí sé es que ha sido un privilegio encontrarte. Mi amiga María, que se ha ganado a pulso ser la magnífica profesora y científica que es: gracias María. No quiero acabar este párrafo sin dedicarle unas palabras a Cristina: han sido muchos los días de conversación y de cariño.

Una vez en el CNA mi día a día cambió de caras, dentro del conjunto de compañeros que en una cosa u otra han podido ayudarme tengo que destacar a Inés, mi compañera de despacho de estos últimos años. Ella me facilitó mucho la adaptación a esta nueva etapa. Además, quiero que sepa que no me olvido de la compañía que me ofreció cuando tuve que compaginar el nuevo trabajo con mi niña pequeña. También en

el CNA, aunque nos conocemos de mucho antes, están Javi y Elena. Javi es una de las personas más brillantes que conozco; su sentido práctico de la vida es algo que contemplo con envidia, es sencillo y cariñoso, por eso siempre me agrada echar una parrafadita con él. Por cierto, no puedo acordarme de Javi sin hacerlo de Isa, que nos ha acompañado en el grupo junto con él desde el principio.

Ahora llegamos a una de las personas que más me ha gustado conocer: Elena. A pesar de que somos muy distintas, el cariño que nos tenemos siempre nos ha hecho permanecer juntas. Sé que puedo contar con ella. Además, he tenido el lujo de trabajar a su lado. Digo esto porque es una de las personas que más se ajustan a la idea que tengo del científico: siempre quiere ir un paso más allá, le encanta aprender y es capaz de hacerlo sola, eso es algo que admiro. Pero mi relación con Elena ya es familiar, los momentos de asueto compartidos ya también son con sus *Domingos*.

La persona que me enseñó las primeras nociones de esa herramienta imprescindible en Física, que son las Matemáticas, fue Tomás. Además es uno de mis amigos más especiales. Su casa y su corazón siempre los encuentro abiertos. Gracias Tomás.

En este momento me encuentro escribiendo un párrafo que hace uno o dos años no hubiera imaginado. En los momentos de más agobio de la redacción de esta memoria ha habido unas personas que me han animado y ayudado más de lo que creen. Me refiero a los padres de los amigos de mi hija, ya mis amigos también. Han sido muchas las tardes y fines de semana que me han dejado un tiempo libre de toda responsabilidad maternal para sacar este documento adelante, y se han interesado en todo momento por la evolución de la escritura y mi estado de ánimo. Gracias a todos; vosotros sabéis quienes sois. Pero tengo que destacar el apoyo de Miriam y Bruno, y de Beatriz e Iván.

Tengo que darle las gracias a mi tata, Flori. Toda la vida cuidándome, así que no podía faltar aquí.

Cerca del final, estas últimas líneas son las más difíciles que he escrito en mi vida. Cómo dar las gracias a las personas que quedan es algo que no sé si sabré hacer justamente.

Más allá de esta Tesis, si tengo que dar gracias por algo es por la inmensa suerte de tener como padres a José Ramón y a M<sup>a</sup> Carmen. A lo largo de mi vida ha sido importante que ellos se sientan orgullosos de mí. Ahora que soy madre sé lo complicado que es estar a la altura en todo momento y ellos lo han hecho. Me gusta pensar que soy una mezcla de los dos, y descubrir en mis actitudes y acciones un poco de ellos. Papá, Mamá, de todo lo bueno que he conseguido en mi vida vosotros sois en gran parte responsables. Gracias por estar siempre conmigo.

José, haber sentido en algunas ocasiones que yo he podido parecerte ejemplo de algo me ha llenado de responsabilidad y satisfacción, aunque tal vez te lo he dicho poco, tu opinión para mí es muy importante. Hermano, gracias por tu nobleza y por la dedicación y cariño que tienes con tu sobrina, es la mejor manera que tienes de quererme.

Antonio, contigo aprendo lo más importante, a ser un poco mejor persona. Tengo la gran suerte de admirarte más cada día, descubrir continuamente la persona tan excepcional que eres y contemplar cómo no me equivoqué y efectivamente eres un padre maravilloso.

Mamen, mi niña, cuando sepas leer esto tal vez ya no podré hacerte rabiar con cuánto te quiero; seguro que con lo lista que eres te queda muy poco para estar convencida de que eres lo más importante de mi vida. ¡Tú mamá ya ha acabado la Tesis! Ojalá, el día de mañana, el esfuerzo que todos hemos tenido que hacer para sacar esto adelante sirva para que te sientas orgullosa de mí. Mamen, gracias por tus besos y tus risas.

Antonio y Mamen, Mamen y Antonio. Le dais rumbo y sentido a mi vida.

# ÍNDICE

---

## **CAPÍTULO 1**

1.1- COMIENZO DE LA ERA NUCLEAR.....	1
1.2- PARTÍCULAS CALIENTES.....	2
1.3- ACCIDENTES NUCLEARES DE PALOMARES Y THULE .....	5
1.4- ESTRUCTURA DE LA MEMORIA .....	8
1.5- BIBLIOGRAFÍA .....	10

## **CAPÍTULO 2**

2.1- INTRODUCCIÓN.....	11
2.2- PARTÍCULAS PESADAS.....	12
2.3- ELECTRONES.....	21
2.4- RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA.....	24
2.5- BIBLIOGRAFÍA .....	29

## **CAPÍTULO 3**

3.1- RAYOS X.....	31
3.1.1 ORIGEN DE LOS RAYOS X .....	31
3.1.2 EMISIÓN DE RAYOS X CARACTERÍSTICOS.....	34
3.2.- PIXE (Particle Induced X-ray Emission) .....	36
3.2.1 INTRODUCCIÓN .....	36
3.2.2 SECCIÓN EFICAZ .....	37
3.2.3 RADIACIÓN DE FONDO. SENSIBILIDAD DE LA TÉCNICA .....	39
3.2.3.1 Radiación de frenado electrónica.....	42
3.2.3.2 Radiación de frenado de los proyectiles .....	44
3.2.3.3 Límite de detección.....	46
3.2.4 SISTEMAS DE DETECCIÓN DE RAYOS X .....	46
3.2.5 CUANTIFICACIÓN.....	48
3.3.- RBS (Espectrometría de Retrodispersión Rutherford) .....	50
3.4- INSTRUMENTACIÓN.....	55
3.4.1 ACELERADOR TANDEM DE 3 MV .....	55
3.4.2 CICLOTRÓN.....	64
3.5- BIBLIOGRAFÍA .....	68



**CAPÍTULO 4**

4.1- ESPECTROMETRÍA ALFA .....	71
4.1.1 DETECTORES DE SEMICONDUCTOR .....	72
4.1.2 INSTRUMENTACIÓN .....	75
4.1.3 CALIBRACIÓN DEL EQUIPO.....	75
4.1.4 PROGRAMAS UTILIZADOS .....	78
4.1.5 PROCEDIMIENTO RADIOQUÍMICO.....	80
4.2- ESPECTROMETRÍA GAMMA .....	80
4.2.1 DETECTOR REGe.....	82
4.2.2 RESPUESTA DE UN DETECTOR DE GERMANIO .....	83
4.3- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	87
4.3.1 ELECTRONES RETRODISPERSADOS .....	90
4.3.2 ELECTRONES SECUNDARIOS .....	94
4.3.3 RAYOS X. MAPPING .....	97
4.4- BIBLIOGRAFÍA .....	101

**CAPÍTULO 5**

5.1- MUESTREO.....	103
5.2-NIVELES DE $^{241}\text{Am}$ .....	108
5.3-CONCENTRACIONES DE $^{239+240}\text{Pu}$ Y COCIENTES ISOTÓPICOS $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ ASOCIADOS.....	115
5.4-BÚSQUEDA E IDENTIFICACIÓN DE PARTÍCULAS CALIENTES.....	120
5.4.1 BÚSQUEDA MEDIANTE ESPECTROMETRÍA GAMMA.....	120
5.4.2 IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO .....	122
5.5-BIBLIOGRAFÍA.....	136

**CAPÍTULO 6**

6.1- INTRODUCCIÓN.....	139
6.2- SECCIONES EFICACES DE PRODUCCIÓN DE RAYOS-X .....	141
6.3- DETERMINACIÓN DE LOS COCIENTES Pu/U Y Pu/Am.....	148
6.3.1 PROTONES DE 3 MeV .....	148
6.3.2 ALFAS DE 5.45 MeV.....	162

## CAPÍTULO 6 (CONTINUACIÓN)

6.3.3 COMPARACIÓN CON LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON ELECTRONES.....	165
6.4- BIBLIOGRAFÍA .....	168

## CAPÍTULO 7

7.1- $\mu$ -PIXE vs $\mu$ -XRF. INTRODUCCIÓN .....	171
7.2- TÉCNICAS INSTRUMENTALES .....	173
7.2.1 $\mu$ -XRF CONFOCAL.....	173
7.2.2 $\mu$ -PIXE .....	175
7.3- RESULTADOS .....	178
7.4- LÍNEAS L vs LÍNEAS K. INTRODUCCIÓN .....	188
7.5- PIXE DE ALTA ENERGÍA.....	189
7.5.1 PARTÍCULAS MILIMÉTRICAS .....	189
7.5.1.1 Acelerador Tandem.....	193
7.5.1.2 Ciclotrón .....	195
7.5.1.3 Resultados. 18 MeV vs 6 MeV. ....	197
7.5.2 PARTÍCULAS MICROMÉTRICAS.....	200
7.6- BIBLIOGRAFÍA .....	204

## CAPÍTULO 8

8.1- DETERMINACIÓN DE $^{239}\text{Pu}$ , $^{240}\text{Pu}$ , Y $^{241}\text{Am}$ EN PARTÍCULAS CALIENTES POR ESPECTROMETRÍA GAMMA. ....	207
8.1.1 SECCION EXPERIMENTAL.....	208
8.1.1.1 Muestras .....	208
8.1.1.2 Sistema de detección y método de medida .....	210
8.1.2 RESULTADOS.....	218
8.2- DETERMINACIÓN DE LOS COCIENTES $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ Y $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ VS. ICP-MS. ....	221
8.2.1 SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	222
8.2.1.1 Preparación de muestras .....	222
8.2.1.2 Equipo y método de medida .....	223
8.2.2 RESULTADOS.....	225
8.3- BIBLIOGRAFÍA .....	230

## **CAPÍTULO 9**

9.1- DESARROLLOS INSTRUMENTALES Y METODOLÓGICOS. ....	233
9.2- RESULTADOS TÉCNICOS Y AMBIENTALES. ....	235

## **ANEXO A**

A.1- PROCEDIMIENTO RADIOQUÍMICO PARA REALIZAR ESPECTROMETRÍA ALFA .I	
A.2- EFICIENCIA DE LAS RESINAS TEVA Y VALIDACIÓN DEL PROCEDIMIENTO ....	X
A.3- PROCEDIMIENTO DE BIODISPONIBILIDAD .....	XVII
A.4- BIBLIOGRAFÍA .....	XVIII

# Capítulo 1:

## INTRODUCCIÓN.

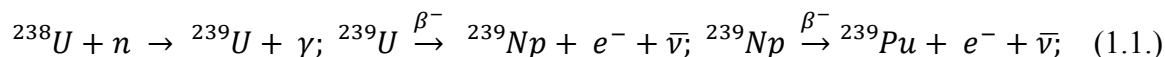
---

### 1.1- COMIENZO DE LA ERA NUCLEAR

La radiactividad natural fue descubierta por Antoine Henri Becquerel en 1896, mientras utilizaba sales de uranio fosforescentes para reducir las sales de plata de una placa fotográfica, al darse cuenta de que algunos efectos y resultados sólo se podían explicar con la existencia de un nuevo tipo de radiación no conocida hasta ese momento. En su segundo informe a la Academia de las Ciencias francesa manifestó: “Una hipótesis que se presenta de manera natural al espíritu sería suponer que estas radiaciones, cuyos efectos tienen gran analogía con los efectos producidos por la radiaciones estudiadas por los Sres. Lenard y Roentgen, serían radiaciones invisibles emitidas por fosforescencia... Los experimentos que yo hago en este momento podrán, yo lo espero, aportar alguna aclaración sobre este nuevo tipo de fenómenos”. Bequerel había descubierto la radiactividad, aunque todavía su explicación del fenómeno era incorrecta. Este momento es en muchas ocasiones considerado el origen de la historia nuclear.

En la historia nuclear, muchos son los hitos importantes que han marcado su evolución: así, al inicio de la Segunda Guerra Mundial (1939), Albert Einstein explicaba que gracias a los trabajos de investigación llevados a cabo por Enrico Fermi y Leo Szilard, en los Estados Unidos, y por Frédéric Joliot y su esposa Irene Joliot-Curie, en Francia, “era casi seguro que muy pronto fuera posible desencadenar una reacción nuclear en cadena que permitiera liberar unas grandes cantidades de energía”. Este procedimiento permitiría también la construcción de una nueva clase de explosivos.

En particular, dentro del Proyecto Manhattan, entre 1940 y 1941 comenzaron a realizarse experimentos en sistemas de uranio-grafito, dando lugar al descubrimiento de uno de los principales elementos radiactivos artificiales, el plutonio. Este elemento químico fue descubierto por E.M. Mc Millan, J.W. Kennedy, A.C. Wahl y G.T. Seaborg en 1940 [1]. El plutonio se sintetizó por primera vez en la Universidad de California, en Berkeley, al irradiar uranio en un ciclotrón en un experimento en que se pretendía estudiar la fisión del  $^{235}\text{U}$ . Este elemento se produce por captura neutrónica del isótopo de uranio  $^{238}\text{U}$  y dos emisiones  $\beta^-$  sucesivas como puede verse en la siguiente expresión.



Al descubrirse que el isótopo  $^{239}\text{Pu}$  es fisible, se convirtió rápidamente en una alternativa al  $^{235}\text{U}$  como fuente de energía nuclear. De hecho, el programa de fabricación de la bomba atómica contemplaba dos alternativas, la producción de  $^{239}\text{Pu}$  en los reactores de grafito y la separación del  $^{235}\text{U}$  del  $^{238}\text{U}$ .

La primera reacción nuclear controlada en cadena se puso en marcha en 1942 por un grupo de físicos nucleares europeos dirigidos por Enrico Fermi. Y en la madrugada del 16 de julio de 1945 se probó la primera bomba de plutonio, Trinity. Esto ocurrió en Alamogordo (Nuevo México), y la prueba fue concluida con éxito. Este hito es para muchos el verdadero comienzo de la era nuclear.

Se consiguieron a la vez las bombas de uranio (Little Boy) y de plutonio (Fat Man). La bomba de uranio estaba formada por dos masas de  $^{235}\text{U}$  que se lanzaban la una sobre la otra con explosivos convencionales y la de plutonio estaba hecha con una esfera hueca de plutonio que se comprimía hasta que colapsaba en el centro mediante el uso de explosivos convencionales. Lo que ocurrió con estas dos bombas es conocido por todos, se utilizaron sobre las ciudades japonesas de Hiroshima y Nagasaki en agosto de 1945.

A partir de este momento la introducción de contaminación radiactiva con origen antropogénico al medioambiente ha sido continuada, contribuyendo al aumento de la dosis de actividad que recibe el hombre.

Este trabajo, como se irá detallando en esta introducción, se centra en el estudio de elementos transuránidos (en este caso se considera el uranio dentro de este grupo) que forman parte de escenarios contaminados por accidentes nucleares, fundamentalmente en aquellos casos en que la contaminación se ha producido en forma particulada.

## 1.2- PARTÍCULAS CALIENTES

Las fuentes de transuránidos presentes actualmente en el medio ambiente son muy diversas. La mayor parte de la contaminación por elementos transuránidos existente en la naturaleza proviene de las pruebas nucleares realizadas en la atmósfera desde los años 50 hasta los 80. Se considera que unos 10000 kg de plutonio ( $\sim 10.9 \text{ PBq}$ ) se han introducido en la atmósfera debido a estas pruebas [2], experimentando posteriormente su deposición mayoritariamente en forma de aerosoles. Entre los países que han detonado bombas nucleares de forma controlada están: Estados Unidos, la antigua Unión Soviética, China, Francia y la India. La explosión de una bomba nuclear genera una nube tóxica en forma de hongo que transporta

más de 200 sustancias radiactivas a las capas altas de la atmósfera, desde donde comienzan a descender provocando lo que se denomina precipitación radiactiva. Esta precipitación es el origen del depósito global de contaminación radiactiva o *fallout*. El *fallout* se denomina global cuando tiene origen estratosférico, esto es, cuando la contaminación (partículas de tamaño menor a 1  $\mu\text{m}$ ) supera la tropopausa durante la detonación. La difusión global de la contaminación ocurre cuando se producen los intercambios de aire entre la troposfera y la estratosfera. Sin embargo, se denomina *fallout* local o de tipo troposférico al que da lugar a una lluvia radiactiva localizada. Este último *fallout* está formado por partículas radiactivas de distintos tamaños que no salen de la troposfera. Las partículas de mayor tamaño se forman debido a que el combustible nuclear de las bombas, al producirse la deflagración se funde con el suelo o con otros componentes de la bomba, depositándose con rapidez en las proximidades del lugar en el que se ha llevado a cabo la detonación. Este tipo de contaminación es típica de los sitios en los que se han realizado pruebas con bombas nucleares de baja potencia.

La contaminación asociada al *fallout* global está en forma de aerosoles; lleva asociada muy mayoritariamente la radiactividad puesta en juego en las pruebas nucleares y es la más ampliamente estudiada. El nivel medio de  $^{239+240}\text{Pu}$  procedente del *fallout* global (en los dos hemisferios) es de  $35 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-2}$  y de  $0,90 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-2}$  para  $^{238}\text{Pu}$  [3], mientras que por otra parte en 1993, UNSCEAR estimó que los niveles de  $^{239+240}\text{Pu}$  en suelos del hemisferio norte iban entre  $0,02$  y  $0,7 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$  con un valor medio de  $0,4 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

Además del *fallout*, existen otras fuentes de contaminación por transuránidos, que pueden dar lugar a contaminación en forma de aerosol pero también a otro tipo de contaminación. Podemos citar por ejemplo: a) las emisiones y/o vertidos (controlados y accidentales) de algunas centrales de reprocesamiento de combustible nuclear, como Sellafield (UK), La Hague (Francia) o Mayak (Rusia), b) el accidente de la central nuclear de Chernobyl (Ucrania) en 1986, c) El accidente del satélite SNAP 9 A en 1964, y d) los accidentes ocurridos en Palomares (1966) y Thule (1968) durante el transporte de armamento nuclear americano.

La caracterización de la contaminación debida a estos dos últimos accidentes (fundamentalmente el de Palomares) es el objetivo principal de esta investigación. También se han examinado algunas muestras de escenarios en los que se ha producido *fallout* local, en concreto Tel'kem 2, pues en todos estos escenarios contaminados el plutonio, uranio y otros elementos transuránidos se encuentra mayoritariamente en forma particulada.

Efectivamente esta memoria se centra en el análisis de lo que se denominan partículas calientes: agregados de elementos radiactivos que dan lugar a una distribución heterogénea de éstos en los compartimentos naturales en las que se encuentran [4]. Estas partículas calientes liberadas al medio ambiente son fuente de riesgos radioecológicos a corto y largo plazo. Por un lado están los efectos relativos a las dosis internas recibidas por inhalación e ingestión de estas partículas (corto plazo), mientras que por otro lado, los efectos a largo plazo están relacionados con la posible transferencia de radionucleidos desde las partículas al ecosistema donde se

encuentran a lo largo del tiempo, debido fundamentalmente a los efectos de los distintos agentes climáticos sobre las mismas.

Está demostrado que la mayor parte de las partículas calientes que contaminan zonas definidas de nuestro planeta tienen un comportamiento bastante refractario (es decir, que son muy resistentes a ataques ácidos, al calor, etc., por lo que no cambian de estado ni se descomponen fácilmente). La evolución de esta contaminación y su posible transferencia entre compartimentos a largo plazo es prácticamente desconocida y totalmente diferente a la más estudiada cuando la contaminación se ha producido en forma de aerosoles. Son absolutamente necesarios estudios radioecológicos específicos asociados a la presencia de contaminación radiactiva en forma particulada afectando a diversos compartimentos medioambientales

La composición, cocientes isotópicos, tamaño y actividad específica de estas partículas calientes son datos fundamentales para poder valorar apropiadamente los riesgos inherentes a la posible inhalación o la irradiación externa (sobre la piel) y están relacionados con el origen de la fuente de la que proceden. Por otro lado, diversos factores relacionados con las condiciones en las que se han formado las partículas (temperatura, presión, condiciones redox, etc.) y que han influido en el tipo de matriz, la estructura cristalográfica, la porosidad y los estados de oxidación de éstas, pueden influir en la velocidad de desgaste/erosión/lixiviación y en la consiguiente movilidad de los radionucleidos asociados, o lo que es lo mismo en la estimación de los riesgos a largo plazo (riesgos que normalmente no se tienen en cuenta en los programas de monitorización y valoración de la contaminación [5]). El mayor conocimiento de la mayoría de estos parámetros y factores es esencial para una evaluación radioecológica apropiada en la zona bajo estudio y afectada por contaminación en forma de partículas calientes.

En las áreas afectadas por contaminación en forma de partículas calientes realizar un muestreo representativo es complejo. Cuando se estudian los suelos contaminados es muy común subestimar el inventario de actividad, ya que si las partículas no se digieren en su totalidad, cosa que es fácil que ocurra debido al carácter refractario de este tipo de muestras, sólo se consideraría la actividad parcial de los radioisótopos que por procesos de lixiviación hayan pasado de las partículas al suelo. Los efectos que se producirían a largo plazo al desgastarse las partículas por causa del clima no se tendrían en cuenta o se subestimarían, y es sabido que con el tiempo, la movilidad de los radionucleidos puede cambiar favoreciéndose las transferencias suelo-planta de los elementos radiactivos más solubles. Por esto, la contaminación por partículas calientes conlleva unos impactos radioecológicos afectados por unas grandes incertidumbres, sobre todo los que se producen en periodos de tiempo más largos, y a menos que se tengan en cuenta las propiedades concretas de las partículas y los procesos de desgaste por causas ambientales, esto no podrá resolverse. Para obtener información relevante sobre el origen y las condiciones de formación de las partículas, una caracterización exhaustiva de las mismas tiene que llevarse a cabo. Y para ello, hay que recurrir al uso, conjuntamente con las técnicas radiométricas convencionales, de diversas técnicas analíticas avanzadas cuya utilización previa en los campos de la radioecología y de la protección radiológica ha sido muy limitada, o

prácticamente nula. Fruto de esta necesidad de técnicas analíticas no convencionales en radioecología, surge la idea de esta Tesis Doctoral.

### 1.3- ACCIDENTES NUCLEARES DE PALOMARES Y THULE

Durante la guerra fría, Estados Unidos y la antigua Unión Soviética tenían una serie de bombarderos, cargados con bombas termonucleares, que patrullaban continuamente preparados para cualquier eventualidad.

El 17 de Enero de 1966, un avión-tanque KC-135 chocó con el bombardero US B-52 (ambos pertenecientes a las fuerzas aéreas norteamericanas) al que iba a abastecer en vuelo, al acercarse a excesiva velocidad (Figura 1.1). El accidente ocurrió sobre el municipio de Cuevas de Almanzora, concretamente en Palomares (Almería), a unos 9000 metros de altura. Los aviones se incendiaron, explotaron en el aire y por último cayeron al suelo, esparciéndose sus restos en los alrededores de esta población del sur de España, situada cerca del mar Mediterráneo.

La importancia de ese accidente, que perdura hasta la actualidad y da sentido a gran parte de esta memoria, reside en el destino que sufrieron el conjunto de bombas termonucleares transportadas por el B-52. Éste llevaba cuatro bombas de 1.5 Megatones<sup>1</sup> de potencia cada una. El protocolo de seguridad convenía en caso de accidente que, por un lado, las bombas fuesen liberadas y por otro lado, que se les incorporaran paracaídas para facilitar sus aterrizajes y prevenir sus explosiones. Se conoce que el proceso de expulsión de las bombas fue realizado con éxito, pero también que no todos los paracaídas se abrieron, quizás porque ardieron debido al incendio del avión.



**Figura 1.1 a): Repostaje de un KC-135 a un B-52.**

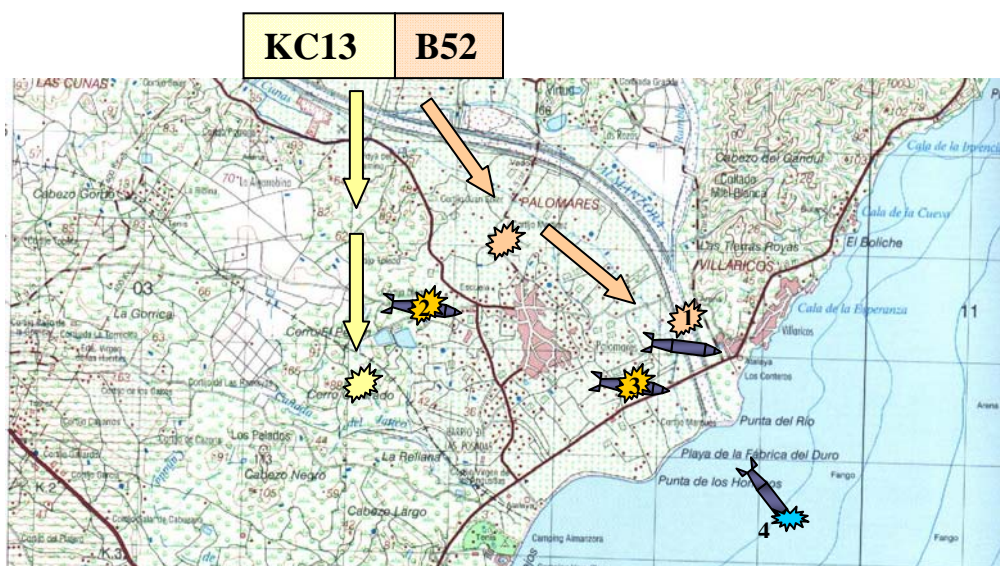


**Figura 1.1b): Restos del B-52 en Palomares**

<sup>1</sup> La potencia de una detonación nuclear se mide en equivalentes de TNT (trinitrotolueno). Una explosión nuclear de 1 Megatón (Mt) tiene el mismo poder destructivo que un millón de toneladas de TNT. Una toneladas de TNT libera  $10^9$  calorías.



Por ese motivo, dos de las cuatro bombas chocaron contra el suelo de tal manera que su explosión química convencional tuvo lugar, sin llegar a producirse la reacción nuclear en cadena, mientras que las otras dos pudieron ser recuperadas intactas.



**Figura 1.2:** Mapa de la zona de Palomares, donde se indican los puntos de impacto de las 4 bombas termonucleares involucradas en el accidente.

En la Figura 1.2 se muestran las trayectorias que siguieron las bombas transportadas originalmente por el B-52. Las bombas 1 y 4 fueron recuperadas intactas, la 1 en el cauce seco del río Almanzora y la otra muchos días después en el mar. Las bombas denominadas 2 y 3 son la que experimentaron su explosión convencional, la 2 cerca del cementerio, en la zona oeste del pueblo, y la 3 en una extensión aneja al río Almanzora y dedicada primordialmente a la agricultura.

En las bombas que experimentaron su explosión convencional se fragmentó el combustible fisionable y por lo tanto, se liberó material radiactivo, uranio y plutonio principalmente. Se formaron cenizas, al entrar en ignición parte del combustible nuclear, que contenían aerosoles de óxidos de uranio y plutonio, y que fueron arrastradas hasta unos 500 metros de distancia desde los cráteres originados por los impactos de las bombas. En total fueron contaminadas unas 226 hectáreas entre colinas, zonas de cultivo y zonas urbanas. Adicionalmente, otros fragmentos de combustible (partículas calientes) que no alcanzaron temperaturas tan elevadas, por lo que guardan una estructura similar a la que tenían en el material fisionable, se dispersaron sobre el suelo de Palomares, en un área menor que la anterior y más cercana a los puntos de colisión. Ello permite concluir que los niveles de contaminación por transuránidos en la zona iba de mayor a menor conforme aumentaba la distancia a los lugares de impacto de las bombas 2 y 3.

Inmediatamente tras el accidente se elaboró un mapa de contaminación superficial de la zona sobre el que se tomaron las decisiones acerca de las labores de limpieza que habría que

llevar a cabo de forma inmediata y sobre el que se estableció un Programa de Vigilancia Radiológica a corto plazo Sin embargo, tras las labores de limpieza no se hizo ningún mapa de contaminación remanente. A lo largo de los años, los estudios realizados por el CIEMAT (organismo encargado de la vigilancia radioecológica en Palomares) han dado lugar a diversas evaluaciones del inventario remanente (tras las operaciones de limpieza) de plutonio en los suelos de Palomares, el cual ha ido variando notablemente en el tiempo (de  $2 \cdot 10^{11}$  Bq en 1986 a  $3 \cdot 10^{12}$  Bq en 1999), debido en gran parte a la gran dificultad en su estimación al encontrarse la contaminación de plutonio distribuida muy heterogéneamente incluso a pequeña escala (del orden del metro) en forma de partículas calientes.

Un accidente muy similar al ocurrido en Palomares se produjo en 1968 cuando un bombardero americano B-52 que transportaba cuatro bombas termonucleares se estrelló en el mar helado a 15 km de la base aérea de Thule ( $68^{\circ} 45' \text{O}$  y  $76^{\circ} 34' \text{N}$ ) en la costa noroeste de Groenlandia. Al impactar contra el hielo, el explosivo convencional de las bombas detonó ocasionando la liberación del plutonio contenido en las mismas. Unos 3 kg de plutonio contaminaron una superficie aproximada de 11,2 Ha donde se quemó el combustible del bombardero. Una cantidad no determinada se adhirió a los varios miles de piezas del fuselaje y otra cantidad supuestamente similar fue transportada hacia el mar con la nube de humo que alcanzó una altura de varios cientos de metros. Aproximadamente medio kg de  $^{239+240}\text{Pu}$  se estima que esté distribuido en forma de pequeñas partículas en el fondo del mar. El plutonio estaba en forma de óxido muy insoluble. Desde que ocurrió el accidente hasta la actualidad y debido al derretimiento de los icebergs, se ha depositado un horizonte de gravas y arenas sobre la contaminación que aparentemente impide su movilización [6].

Aunque la conclusión oficial de los Estados Unidos fuera que en ambos accidentes (Palomares y Thule) las medidas de seguridad habían evitado la reacción en cadena de las bombas termonucleares en situaciones fuera de control, los hechos acaecidos generaron zonas altamente contaminadas con elementos transuránicos donde el control radiológico se hizo imprescindible.

Como se ha dicho, el objetivo principal de esta Tesis Doctoral es la caracterización de partículas calientes procedentes de la contaminación remanente de Palomares<sup>2</sup>, formadas fundamentalmente por U, Pu y Am y su comparación con partículas calientes procedentes del accidente de Thule, recurriendo para ello a la utilización de técnicas analíticas no rutinarias ni convencionales en el campo de la radioecología y la protección radiológica. Obviamente, se ha comenzado realizando un estudio convencional de estas partículas aplicando técnicas radiométricas (destructivas y no destructivas) con el fin de obtener una primera información sobre ellas, para posteriormente utilizar las mencionadas técnicas analíticas avanzadas.

En total, el número de técnicas empleadas en este trabajo es muy alto, hecho que hace de esta investigación una labor singular. Además, algunas de las técnicas utilizadas se han tenido

---

<sup>2</sup> Paralelamente se han estudiado partículas de otros escenarios pero las procedentes de Palomares son más numerosas y de características más variadas.

que adaptar exprofeso al estudio de este tipo de muestras, tanto instrumentalmente como metodológicamente, lo que proporciona a muchos de los análisis realizados, originalidad.

Las técnicas utilizadas en esta memoria se pueden clasificar en dos grandes apartados: técnicas isotópicas (que proporcionan información diferenciada de los diversos isótopos de un mismo elemento de interés) y técnicas de caracterización elemental (proporcionan información elemental de las muestras bajo estudio). Concretamente, las técnicas isotópicas empleadas han sido Espectrometría de Masas con Aceleradores (AMS)<sup>3</sup> y Espectrometría de masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS), conjuntamente con las técnicas radiométricas convencionales de espectrometría gamma y espectrometría alfa. Las técnicas de caracterización elemental han sido las siguientes: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Emisión de Rayos X Inducidos con Partículas (PIXE), (en concreto se han usado protones y partículas alfa), Espectrometría de Retrodispersión Rutherford (RBS) y Fluorescencia de Rayos X con radiación sincrotrón (XRF). Algunas de estas técnicas han sido aplicadas por colegas en el seno de una colaboración científica (ICP-MS, AMS, XRF), aunque el aprendizaje de la mayoría de ellas ha formado parte del trabajo aquí recogido, mientras que por otra parte otras técnicas (PIXE, RBS) no habían sido utilizadas, con anterioridad a nuestros estudios de forma sistemática y referenciada en la caracterización de partículas calientes.

## 1.4- ESTRUCTURA DE LA MEMORIA

La memoria que el lector tiene entre sus manos ha sido estructurada en dos grandes bloques. En un primer bloque, fundamentalmente metodológico, se exponen los fundamentos teóricos que sirven de base para la aplicación de la gran mayoría de las técnicas utilizadas, se describen esas técnicas y se detallan las labores de calibración y adaptación para las medidas que se persiguen, mientras que el segundo bloque se dedica fundamentalmente a la exposición de los resultados obtenidos en la caracterización isotópica y/o elemental de las partículas calientes analizadas, las cuales mayoritariamente provienen del accidente de Palomares, aunque también y con fines comparativos se han estudiado partículas calientes del accidente de Thule, y partículas calientes generadas en pruebas nucleares de baja potencia realizadas en Semiplatinsk.

El bloque que podemos denominar metodológico está formado por un total de tres capítulos. En el primero de ellos, Capítulo 2, se recoge un resumen de la interacción radiación materia al ser los fundamentos físicos de esta interacción básicos para entender el funcionamiento de la gran mayoría de las herramientas analíticas utilizadas. Los dos restantes, Capítulos 3 y 4, contienen una explicación detallada de las técnicas radiométricas y de haces de iones utilizadas, así como de la microscopía electrónica de barrido, conjuntamente con una descripción detallada de los equipos e infraestructuras utilizados.

---

<sup>3</sup> Las siglas de las técnicas provienen de sus nombres en inglés.

A partir de aquí se presentan los capítulos del segundo bloque de la Tesis, relativos a resultados. En un primer capítulo, Capítulo 5, se muestran los resultados obtenidos mediante las técnicas convencionales radiométricas de espectrometría alfa ( $^{239+240}\text{Pu}$  y  $^{238}\text{Pu}$ ), y gamma ( $^{241}\text{Am}$ ) conjuntamente con los obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido (mapas de concentración elemental superficial de U y Pu y valores no cuantitativos del cociente Pu/U), para posteriormente dedicar dos Capítulos, 6 y 7 a mostrar los resultados obtenidos en la caracterización elemental del U y Pu mediante técnicas no destructivas. En este sentido, en el Capítulo 6 se incluyen los cocientes Pu/U y los mapas de concentración de Pu y U del análisis de partículas calientes de Palomares obtenidos mediante  $\mu$ -PIXE (comparándose con los medidos por microscopía electrónica), y se muestran los valores de concentración de Pu+U hallados con  $\mu$ -RBS, mientras que en el Capítulo 7 se realiza una comparación de los resultados obtenidos mediante las técnicas  $\mu$ -PIXE y  $\mu$ -XRF en el estudio de partículas de Palomares y de Thule, conjuntamente con la descripción de la puesta a punto de la técnica PIXE de alta energía para partículas de distintos tamaños. Por último, el Capítulo 8 está formado por dos partes, ambas dedicadas al estudio isotópico del U y el Pu. En primer lugar, se describe un método basado en la espectrometría gamma de baja energía para las medidas de  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$  y  $^{241}\text{Am}$  en partículas calientes de Palomares y de Tel'kem 2, para posteriormente en la segunda mitad del capítulo exponer los resultados obtenidos mediante ICP-MS de muestras de suelo y partículas digeridas de Palomares, generados por una parte para validar la información obtenida mediante espectrometría gamma y por otra para obtener información sobre la composición isotópica de Uranio en esas partículas (por ICP-MS los isótopos medidos son:  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{235}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$ ).

La memoria se cierra con un capítulo final, Capítulo 9, en el que se enumeran las principales conclusiones de este trabajo.

## 1.5- BIBLIOGRAFÍA

- [1] BENEDICT M. , PIGFORD T.H. (1957), *Nuclear Chemical Engineering*. McGraw-Hill Book Company.
- [2] .UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION (1988), *Sources, effects and risks of ionizing radiation* Report to the General Assembly, with Anexes.
- [3] UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION (1982), *Ionizing Radiation: Sources and Biological Effects*.
- [4] IAEA (1999) *Co-ordinated Research Programme on radioactive particle. Reported by an International Advisory committee* (Tech. Doc., IAEA, Viena).
- [5] SALBU B. , LIND O.C. (2005) *Radioactive particles released from various nuclear sources. Radioprotection*, Sippl. 1, 40, 27-32.
- [6] ERIKSSON M. (2002), *On weapons Plutonium in the Artic Environment (Thule, Greenland)*. (Tech. Doc., Universidad de Lund).

## Capítulo 2:

# INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN CON LA MATERIA

---

### 2.1- INTRODUCCIÓN

La caracterización elemental de muestras empleando haces de partículas cargadas, y la medida de la radiactividad emitida por éstas, forman la esencia de la investigación incluida en esta memoria. Por esto, recordar y resumir algunos fundamentos físicos de la interacción de la radiación con la materia es necesario [1-5]. Tanto las radiaciones corpusculares como la electromagnética tienen la capacidad de penetrar en la materia e interactuar con los átomos que la constituyen, perdiendo parte de su energía o la totalidad durante su recorrido, siendo esta energía absorbida por el medio material atravesado. Esa transferencia de energía da lugar a diversos efectos que pueden utilizarse para caracterizar el material sobre el que incide la radiación o para detectar y medir la radiación: en este último caso el material irradiado hace de detector. Por supuesto, estos efectos producidos al interactuar la radiación con un medio también son los responsables de los efectos biológicos sobre los seres vivos.

Estos mismos fenómenos se producen entre la radiación alfa emitida por los isótopos de Pu y Am estudiados y los detectores de semiconductor empleados, mientras que para obtener la información precisa de un espectro gamma hay que identificar los diferentes tipos de contribuciones. Como esta técnica se ha usado en la etapa de búsqueda de partículas calientes y posteriormente en la determinación del cociente isotópico  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ , es conveniente saber cuáles son los principales procesos de interacción de la radiación gamma con la materia.

Por último, es indispensable identificar los productos de las diferentes interacciones que son útiles en nuestra investigación (rayos-X, partículas retrodispersadas, electrones secundarios y retrodispersados) y saber obtener e interpretar la información que pueden proporcionarnos.

## 2.2- PARTÍCULAS PESADAS

Las partículas cargadas en su paso por la materia interaccionan tanto con los electrones atómicos del medio como con los núcleos. Las interacciones con los núcleos son procesos muy importantes dentro de la física nuclear, y pueden ser tanto de origen coulombiano como nuclear. Sin embargo, estos procesos influyen muy poco en la pérdida de energía de la partícula incidente durante su recorrido en un material. Esto es debido a que el núcleo ocupa sólo el  $10^{-15}$  del volumen del átomo, por lo que la probabilidad de colisionar con un electrón atómico es  $10^{15}$  veces mayor que la de colisionar con un núcleo. Aunque la contribución de las interacciones con los núcleos a la pérdida de energía del haz incidente es pequeña (ver figura 2.1), éstas son muy importantes debido a las señales que resultan de esos procesos: partículas retrodispersadas elásticamente, cuya detección es la base de la técnica RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*), y productos de las reacciones nucleares para la técnica NRA (*Nuclear Reaction Analysis*).

La pérdida nuclear de energía asociada a la interacción entre un ion y un núcleo atómico es la derivada de la colisión entre núcleos cargados. Este fenómeno de dispersión fue descrito por Rutherford utilizando un potencial de Coulomb repulsivo. Si existe penetración nuclear, es decir, si el ion se acerca al núcleo a una distancia comparable al radio del núcleo, la interacción no puede ser explicada exclusivamente como una interacción de Coulomb y hay que tener en cuenta las fuerzas nucleares. Esto produce diferentes efectos en la dispersión que pueden ir acompañados de cambios estructurales del núcleo atómico, y los productos de esas reacciones nucleares son las señales detectadas en los análisis NRA.

Por otra parte, las colisiones de las partículas con los electrones de los átomos del material pueden ser elásticas o inelásticas. En el primer caso la energía cinética total se conserva, transfiriéndose parte de la energía cinética de la partícula incidente como energía cinética al átomo. En el segundo caso la energía transferida es absorbida por el átomo, que pasa a un estado excitado o se ioniza.

A partir de las ecuaciones de conservación de la energía y el momento en una colisión frontal entre una partícula pesada de masa  $M$  y un electrón en reposo de masa  $m$ , puede deducirse que la pérdida de energía cinética para la partícula es de varios keV. Concretamente para protones de 3 MeV, haz típicamente utilizado en experimentos de PIXE,  $\Delta T = 6.5$  keV.

Ello permite realizar las siguientes consideraciones:

- Ya que la máxima energía transferida a un electrón es la que se cede en una colisión frontal (en la mayoría de las colisiones la energía perdida por la partícula es mucho menor), hacen falta muchas interacciones para que la partícula incidente llegue a pararse completamente.

- Las desviaciones que una partícula pesada sufre tras colisionar con un electrón son muy pequeñas por lo que la trayectoria de las partículas en el material son muy parecidas a una línea recta.
- El rango de la fuerza electrostática es infinito por lo que una misma partícula interactúa simultáneamente con varios electrones perdiendo energía de manera gradual y continua a lo largo de su recorrido. Después de un cierto camino, ésta ha cedido toda su energía, siendo la distancia recorrida hasta ese momento lo que se conoce como *rango o alcance* de la partícula. El rango dependerá del tipo de partícula, del tipo de material y de la energía de la partícula. Normalmente se utiliza el concepto de rango medio, ya que si partiéramos de un haz de partículas idénticas colimado y monoenergético, el alcance variaría de una partícula a otra, es decir, habría fluctuaciones. En el caso de partículas pesadas estas fluctuaciones son muy pequeñas, por lo que la idea de rango medio es útil y puede definirse con precisión.
- La energía necesaria para ionizar un átomo, es decir, para arrancarle un electrón, es del orden de 10 eV, por lo que en muchas de las colisiones entre las partículas cargadas y los electrones atómicos se transfiere energía suficiente para producir una ionización. Cuando este proceso lo produce el haz incidente (haz primario) se denomina ionización primaria. También puede ocurrir que la energía cedida no sea suficiente para liberar un electrón y el átomo quede excitado. En ambos casos el átomo pasa de nuevo a su estado fundamental emitiendo rayos-X característicos o electrones Auger. Por otro lado, algunos de los electrones atómicos expulsados tienen energía suficiente ( $\sim$  keV) para producir un par iónico, estos electrones se denominan rayos  $\delta$ , y la ionización que producen secundaria. Para determinar la energía perdida por la partícula en un medio hay que considerar tanto los electrones primarios y secundarios como las excitaciones atómicas.
- La dispersión elástica con los núcleos atómicos puede provocar un cambio brusco de la velocidad de la partícula incidente, que sufre una fuerte aceleración, lo que origina, de acuerdo con las leyes de la electrodinámica clásica, la emisión de radiación electromagnética con la consiguiente pérdida de energía. Esta radiación recibe el nombre de *radiación de frenado* o *bremsstrahlung*, cuya intensidad es proporcional al cuadrado de su aceleración. En el caso de una partícula de masa  $m$  y carga  $ze$  que penetra en el campo eléctrico de un núcleo atómico de carga  $Ze$ , si esta partícula interactúa electromagnéticamente experimentará una aceleración proporcional a  $zZ/m$  y por tanto emitirá una radiación de intensidad proporcional a  $(zZ/m)^2$ . Esta relación pone en evidencia que la radiación de frenado será tanto más importante cuanto mayor sea el producto de las cargas eléctricas de la partícula incidente y del núcleo,  $zZ$ , y menor la masa  $m$  de la partícula. Así pues, para una misma partícula cargada, la radiación de frenado tendrá más importancia en un medio pesado ( $Z$  grande) que en un medio ligero ( $Z$  pequeña). También puede verse que para partículas pesadas (protones, partículas alfa o iones más pesados) este fenómeno será menos



acusado que para electrones. Por otra parte, se comprueba que la pérdida de energía por radiación también aumenta con la energía de la partícula; de hecho sólo empieza a ser significativa a partir de una energía de la partícula del orden del doble de la energía equivalente a su masa en reposo:  $2mc^2$ . Es por eso que el bremsstrahlung no es significativo como proceso de pérdida de energía para las partículas pesadas, ya que tendrían que tener una energía muy elevada para que hubiera que tenerlo en cuenta.

Acabamos de ver que la pérdida de energía ( $dE/dx$ ) o poder de frenado de las partículas pesadas tienen sólo una componente, la debida a las cesiones de energía en las colisiones ( $(dE/dx)_c$ ) que es la utilizada para la ionización/excitación del medio. La ecuación que rige el poder de frenado de acuerdo con la mecánica cuántica es la ecuación de Bethe-Bloch:

$$\frac{dE}{dx} = \left( \frac{dE}{dx} \right)_c \approx \rho \frac{Z}{A} \frac{z^2}{v^2} \quad (2.1)$$

donde  $v=\beta c$  es la velocidad de la partícula,  $z$  el número atómico de la partícula y  $Z$ ,  $A$  y  $\rho$  son el número atómico, la masa atómica, y la densidad del material en el que se frena la radiación, Y puesto que  $Z/A$  de forma aproximada es  $1/2$ , se tiene que la única dependencia de poder de frenado por ionización/excitación respecto del material es a través de su densidad. Esta expresión indica claramente que el poder de frenado debido a las colisiones no se mantiene constante a lo largo del recorrido de la partícula, sino que va a aumentando a medida que la partícula pierde energía, o disminuye su velocidad, que es lo mismo. Este comportamiento puede ser explicado, si tenemos en cuenta que el ion incidente pasa mucho tiempo en las proximidades de algún electrón cuando su velocidad es pequeña, de manera que el impulso sentido por el electrón y, por tanto, la energía transferida es mayor. Por otra parte, para iones distintos, de la misma velocidad y de distinto número atómico, el de mayor  $z$  se tendrá un poder de frenado mayor. Así, por ejemplo, partículas alfa perderán más energía que protones de igual velocidad pero menos que iones de superior  $z$  (figura 2.1).

Cuando la partícula ha perdido casi toda su energía la ecuación anterior deja de ser válida. Esto ocurre entre otras cosas porque en este cálculo no se ha tenido en cuenta, por ejemplo, la captura de electrones por la partícula en la fase en la que se desplaza lentamente por el medio. En este rango de bajas energías la pérdida electrónica de energía llega a ser proporcional a la velocidad del proyectil.

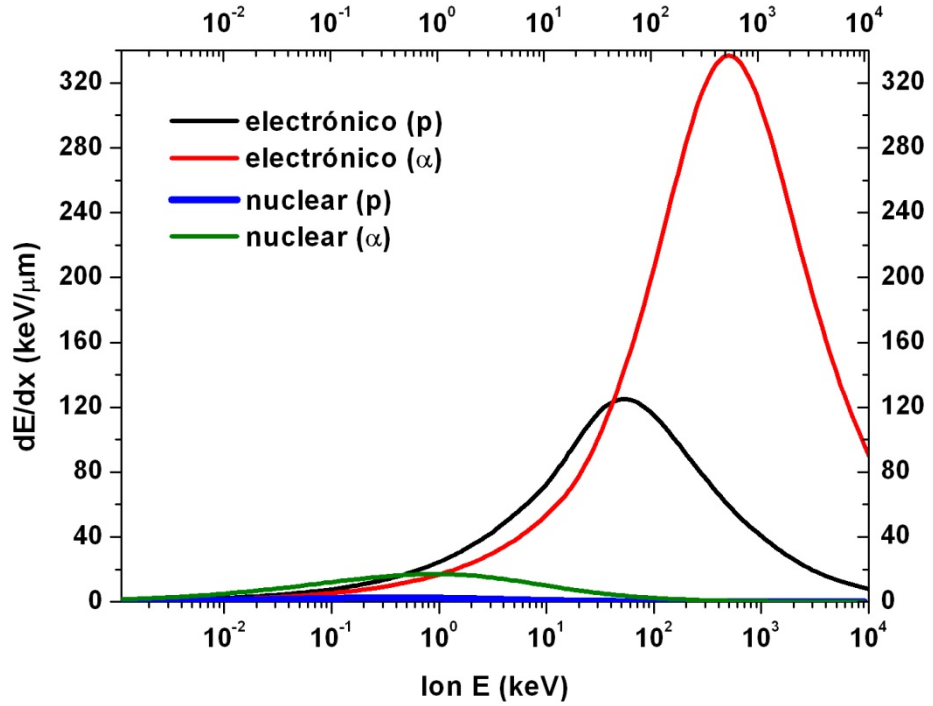


Figura 2.1.- Poder de frenado para protones y partículas  $\alpha$  en una matriz de silicio (amorfo) en función de la energía del ion.

El rango puede calcularse integrando la ecuación 2.1 para valores de la energía de la partícula comprendidos entre 0 y su energía inicial, dando lugar a una expresión de la forma:

$$R = Mz^{-2} \int f(v)dv \quad (2.2)$$

donde  $f(v)$  es una función de la velocidad de la partícula que es independiente de su masa y de su carga. Por lo tanto nosotros podemos comparar rangos en el mismo material para diferentes partículas con la misma velocidad inicial:

$$\frac{R_1}{R_0} = \frac{M_1}{M_0} \frac{z_0^2}{z_1^2} \quad (2.3)$$

Como se ha visto, el poder de frenado es directamente proporcional a la densidad del medio material. Para eliminar esta dependencia es conveniente medir los recorridos de las partículas y los espesores de los posibles absorbentes utilizados en unidades de masa por unidad de área ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ). El espesor expresado en estas unidades recibe el nombre de *espesor másico*  $x_m$ . Su relación con el espesor lineal viene dada por la densidad:

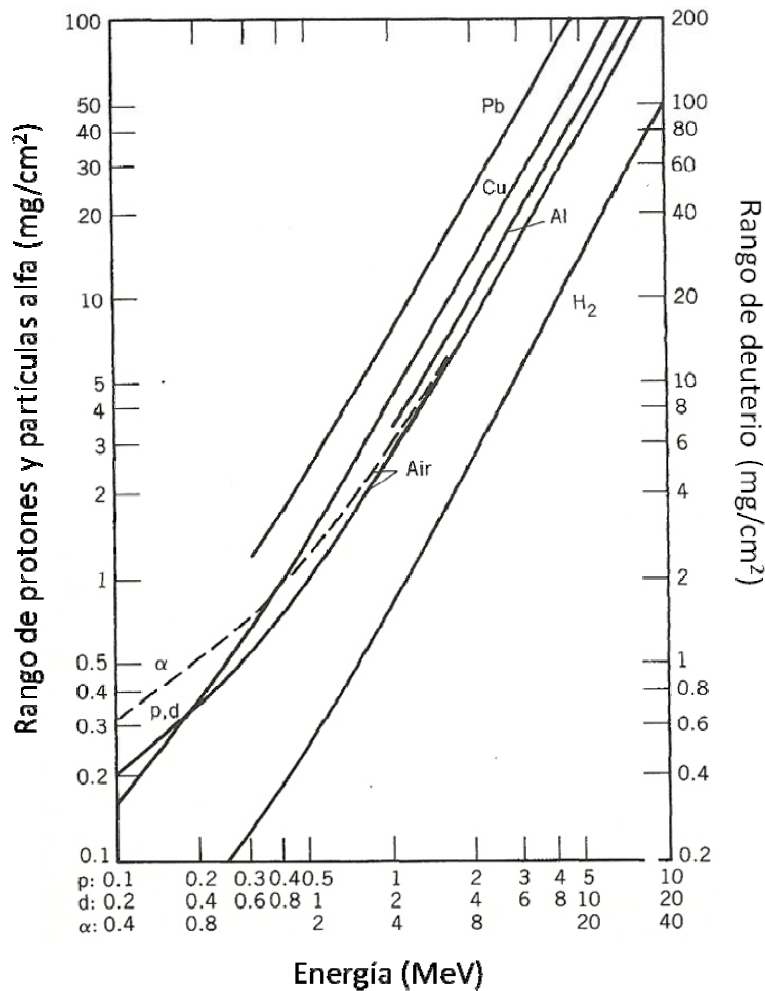
$$x_m (\text{g} / \text{cm}^2) = \rho (\text{g} / \text{cm}^3) \cdot x (\text{cm}) \quad (2.4)$$

Se puede hablar pues de un poder de frenado másico que se relaciona con el poder de frenado lineal según la expresión:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_m = \frac{1}{\rho} \left(-\frac{dE}{dx}\right) \quad (2.5)$$

Las unidades usuales con las que se expresa el poder de frenado másico son  $\text{MeV} \cdot \text{cm}^2/\text{g}$ .

La diferencia en el alcance de distintos tipos de iones, o del mismo tipo de iones con diferentes energías es muy importante a la hora de elegir las condiciones experimentales óptimas para el análisis de una muestra. En el caso objeto de estudio, se han utilizado haces diferentes para poder analizar las partículas calientes a distintas profundidades. En concreto, dentro de lo que se entiende por partículas pesadas, se ha hecho uso de partículas alfa de 5.5 MeV y de protones de energías comprendidas entre 3 y 18 MeV. De esta manera hemos podido obtener información superficial e información de distintas profundidades, así como información de algunas partículas enteras. En la Figura 2.2 puede verse como varía el rango de partículas alfa, de protones y de deuterio en distintos materiales en función de la energía.



**Figura 2.2.- Rango frente a energía en distintos materiales para protones, deuterio y partículas alfa. De A.H. Wapstra et al., Nuclear Spectroscopy Tables (Ámsterdam: North-Holland, 1959) [6].**

Otro concepto muy útil en el estudio de la interacción radiación materia es el de ionización específica. Esto es el número de pares de iones, tanto primarios como secundarios,

creados por la partícula incidente por unidad de recorrido de ésta en el medio material. El valor de la ionización específica depende de la energía de la partícula y, ya que ésta va variando a medida que la partícula penetra en el medio, resulta que la ionización específica es función del camino recorrido por la partícula.

El conocimiento de cómo varía la ionización que produce la partícula al penetrar en la materia es de la mayor importancia, debido, por una parte, a que dicha ionización constituye el fenómeno básico para muchos métodos de detección y, por otra, a que para caracterizar un material a través del uso de radiaciones, es imprescindible saber de dónde provienen las señales originadas tras las interacciones producidas entre la sonda y la muestra, es decir, hay que conocer dónde y en qué proporción se están produciendo las ionizaciones y por tanto las consiguientes emisiones características, por ejemplo, de rayos-X.

Para ilustrar lo importante que es conocer cómo se deposita la energía, o lo que es lo mismo, cómo es la ionización específica a lo largo del recorrido de un haz de partículas pesadas en una muestra en un experimento de caracterización composicional, se presenta la Figura 2.3.

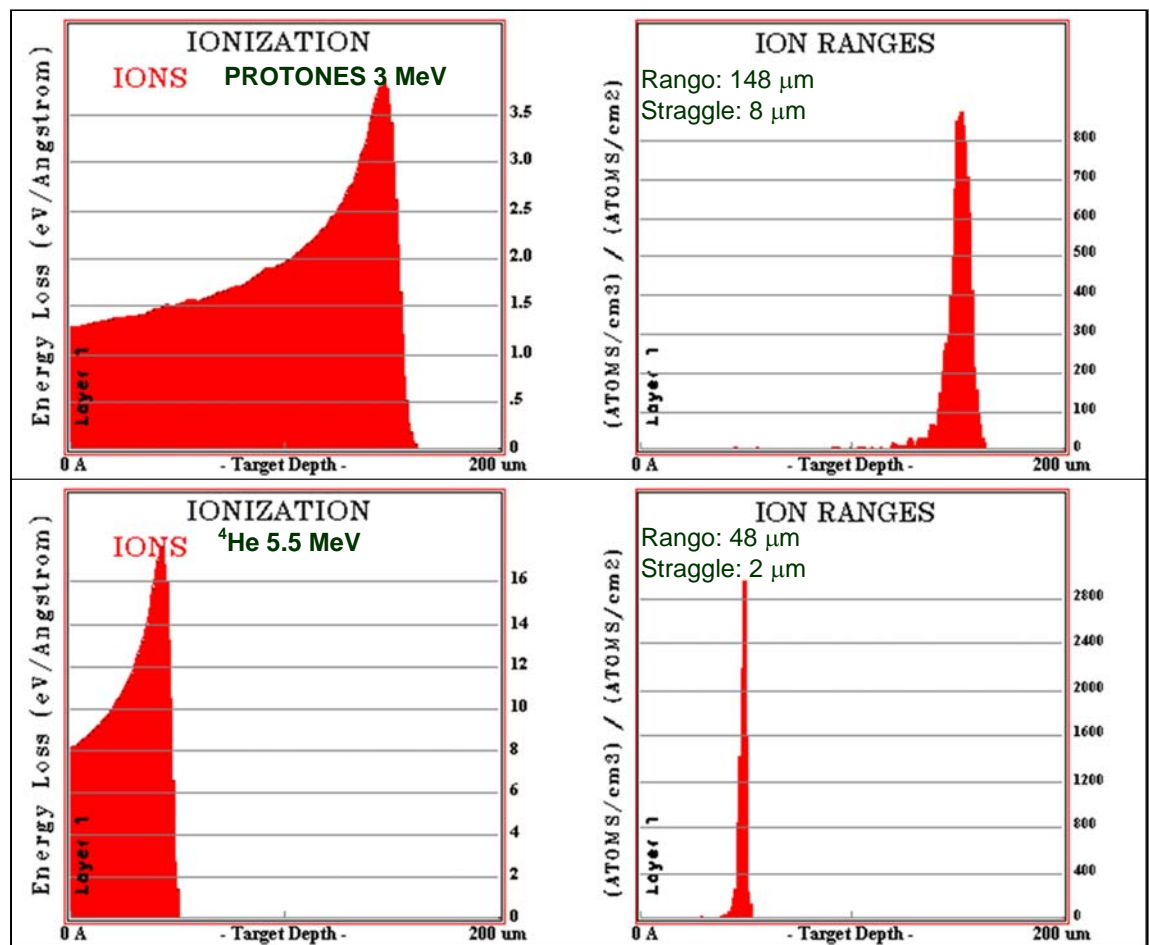


Figura2.3.- Simulaciones SRIM de la ionización y el rango de un haz de protones de 3 MeV y de partículas alfa de 5.5 MeV en una muestra de  $\text{UO}_2$ .

En esta figura se muestran la ionización en función de la penetración en un material y la distribución de rangos de dos haces de partículas diferentes. Se han escogido protones de 3 MeV y partículas alfa de 5.5 MeV por ser estos dos de los utilizados en esta investigación. El material elegido es un óxido de U ( $\text{UO}_2$ ), por ser esta matriz similar a la de las partículas calientes que serán analizadas en esta memoria. La densidad utilizada en la simulación de SRIM [7] es el valor de la densidad publicado en la bibliografía para estas muestras [8]. Como puede observarse, el alcance de las partículas alfa es tres veces menor, y necesitaríamos partículas alfa de 12 MeV (energía necesaria para que las partículas alfa tuvieran la misma velocidad que los protones de 3 MeV) para que el rango de estos dos haces fuera el mismo. Por otro lado, esto implica que la ionización específica de las partículas alfa es superior a la de los protones, esto puede verse viendo los valores de pérdida de energía que aparecen en la figura. En el máximo, la ionización específica de las alfas es 4 veces más alta que la de los protones. Por último, otra cosa importante es que hay una distribución de rangos en los dos casos, esto es porque las trayectorias recorridas por cada partícula incidente que penetra en el material son diferentes y se produce por ello un ensanchamiento lateral del haz, así como una dispersión en el rango alcanzado por las partículas. Puede observarse que la dispersión es menor para las partículas alfa, lo que es debido a que son menos dispersadas en las colisiones por ser más masivas.

Evidentemente esta dispersión en el alcance es equivalente a considerar una dispersión en la energía para partículas que hayan recorrido una misma distancia. Por las mismas razones, ésta será mayor para los protones. Esta dispersión en energía se debe al carácter estadístico del número de colisiones de las partículas durante su trayecto a través de la muestra, por lo que no todas pierden la misma energía en el mismo trayecto. Esta distribución de energías en un punto determinado del recorrido es una función asimétrica con una cola de alta energía. Conforme el valor medio de la pérdida de energía aumenta la distribución tiende a una gaussiana.

En la Figura 2.4 se representa de forma esquemática la distribución de energías de un haz inicialmente monoenergético antes y después de su recorrido a través de un blanco fino. Para un blanco grueso, Figura 2.5 [9], inicialmente la distribución es cada vez más ancha conforme crece la distancia de penetración, mostrándose así la importancia de la dispersión de la energía. Al final, la distribución vuelve a estrecharse, si el blanco es lo suficientemente grueso, dado que el valor medio de la energía se reduce por el frenado total de partículas del haz, que dejan de formar parte del mismo quedando implantadas en el material.

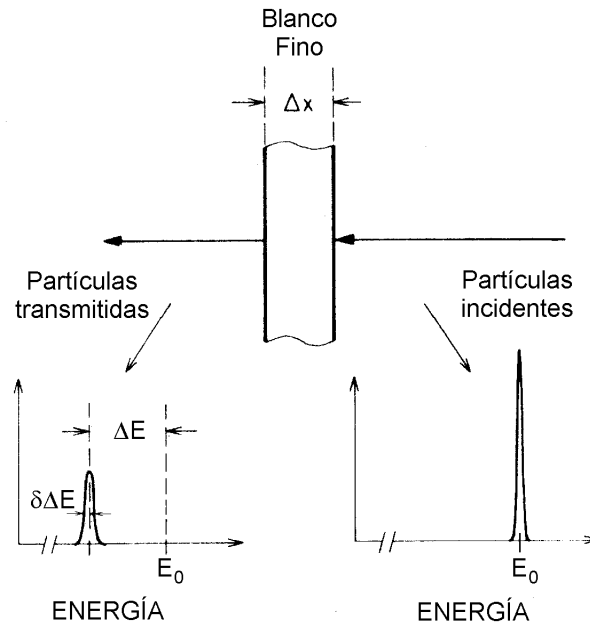


Figura 2.4.- Un haz monoenergético de energía  $E_0$  pierde la energía  $\Delta E$  al atravesar una lámina delgada de espesor  $\Delta x$ . Simultáneamente la dispersión en energía ("straggling") ensancha el perfil de energía

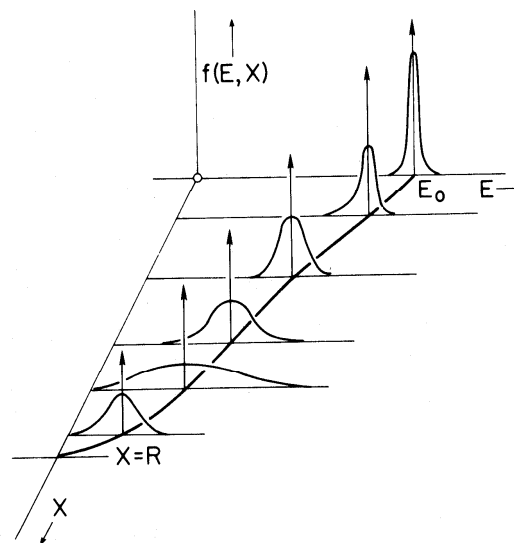


Figura 2.5.- Curvas de la distribución de energía de una haz inicialmente monoenergético de energía  $E_0$  a diferentes profundidades ( $x$ ) del blanco grueso. De B. Wilken y T.A. Fritz (1976).

Los efectos de dispersión limitan la profundidad y la resolución lateral de las técnicas IBA. La dispersión en energía limita la resolución másica y en profundidad de la técnica RBS (basada como veremos en el estudio de las partículas retrodispersadas) y la resolución en profundidad de la técnica NRA (basada en el análisis de reacciones nucleares). La dispersión lateral, aparte del tamaño del haz sobre la superficie del material, define finalmente la mínima resolución espacial alcanzable con las microsondas de partículas al irradiar muestras gruesas. Sin

embargo, una resolución espacial de aproximadamente 100 nm puede mantenerse para varios micrómetros a través de la muestra.

La variación de la ionización específica en función de la penetración en el material, en el caso de partículas pesadas, viene dada gráficamente por la llamada *curva de Bragg*: un ejemplo de esta curva se muestra en la Figura 2.6.

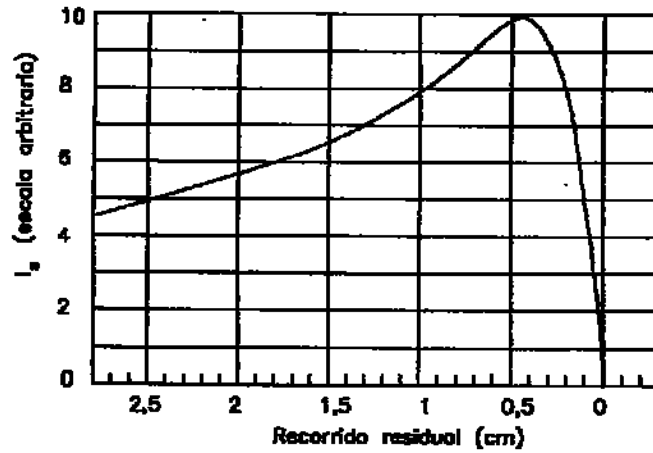


Figura2.6.- Curva de Bragg para partículas alfa en el aire en función del recorrido residual. [10]

Se puede concluir este apartado remarcando que el estudio de los productos de las interacciones de partículas cargadas de varios MeV con la materia (Figura 2.7) es el origen de algunas de las técnicas utilizadas en esta memoria para la caracterización de las partículas calientes.

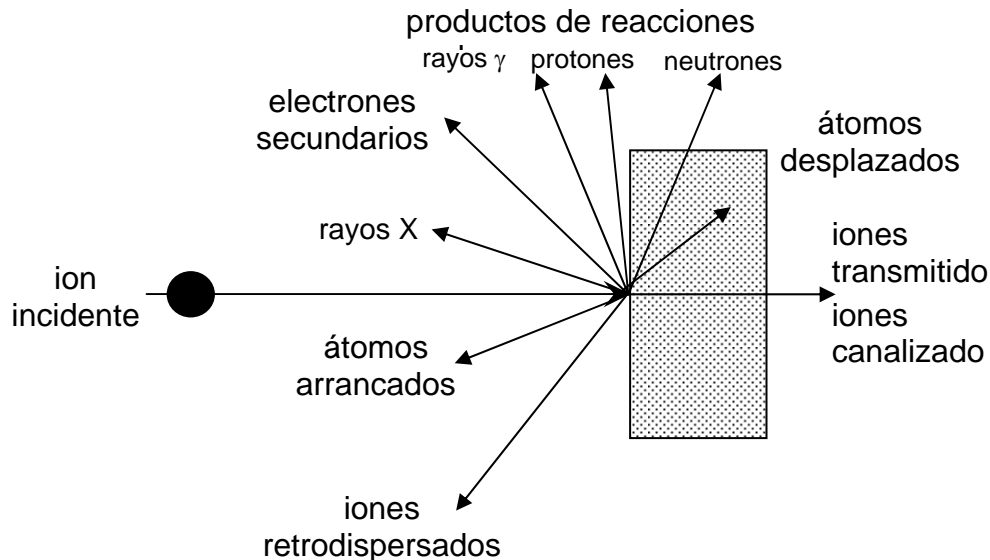
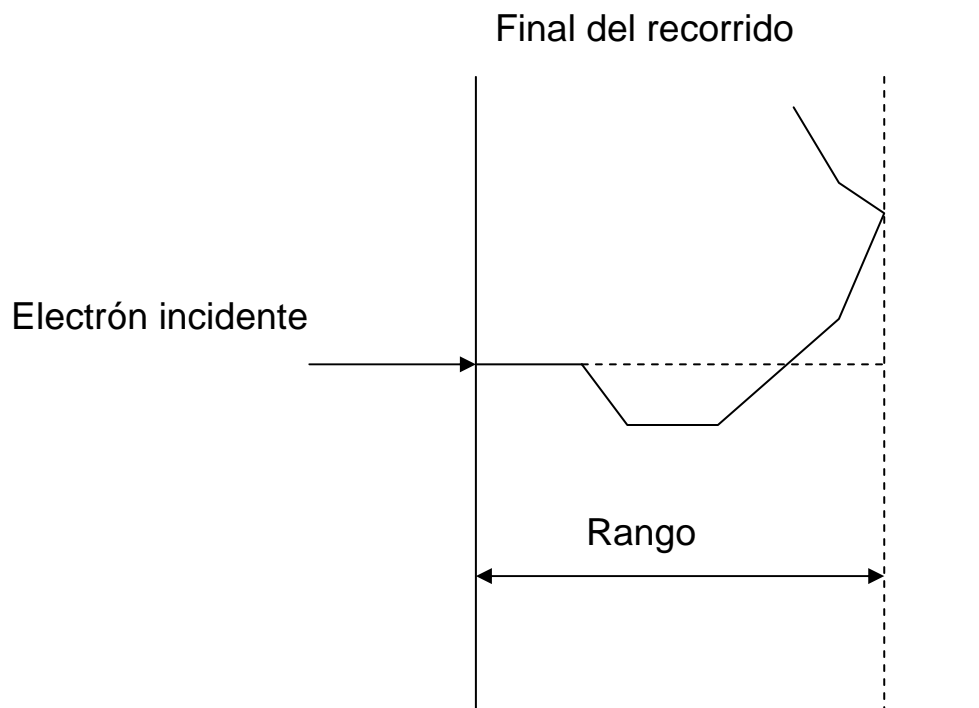


Figura 2.7.- Posibles productos de las interacciones producidas por el impacto de un haz de iones de varios MeV de energía sobre la materia.

## 2.3- ELECTRONES

Al igual que las partículas cargadas, los electrones experimentan interacciones de tipo coulombiano con los electrones atómicos, produciendo ionizaciones y excitaciones en estos procesos de colisión. Sin embargo hay algunas diferencias importantes que señalar:

- En el caso de tener electrones con energías superiores a 1 MeV el poder de frenado debido a las colisiones viene dado por una ecuación, también obtenida por Bethe, similar a la mostrada anteriormente para las partículas pesadas, pero que tiene en cuenta, entre otras cosas, que la velocidad de estos electrones es relativista.
- Los electrones sí sufren grandes dispersiones al colisionar con otros electrones, y por lo tanto siguen trayectorias que no son rectilíneas. Por esta razón, la longitud del camino realmente recorrido por un electrón será superior a su alcance tal y como se refleja en la Figura 2.8. Así pues, electrones de la misma energía no tendrán necesariamente el mismo alcance por lo que este concepto tiene, en este caso, una validez limitada.

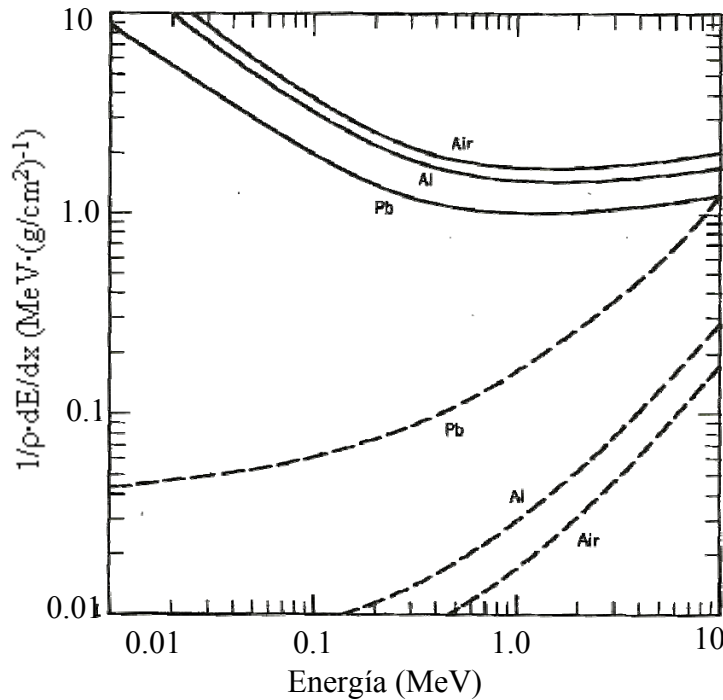


**Figura 2.8.- Diagrama esquemático del recorrido de un electrón al atravesar un medio material.**

- En colisiones frontales pueden producirse transferencias grandes de energía entre los electrones. Además, después de la colisión es imposible identificar qué electrón es el incidente y cuál era el ligado.
- Ya que el electrón puede experimentar rápidamente cambios significativos en la dirección de su movimiento, así como en el módulo de su velocidad, sufrirá grandes aceleraciones, y las partículas cargadas aceleradas emitir radiación electromagnética, bremsstrahlung, como se ha visto en el apartado anterior. En el caso de que la energía



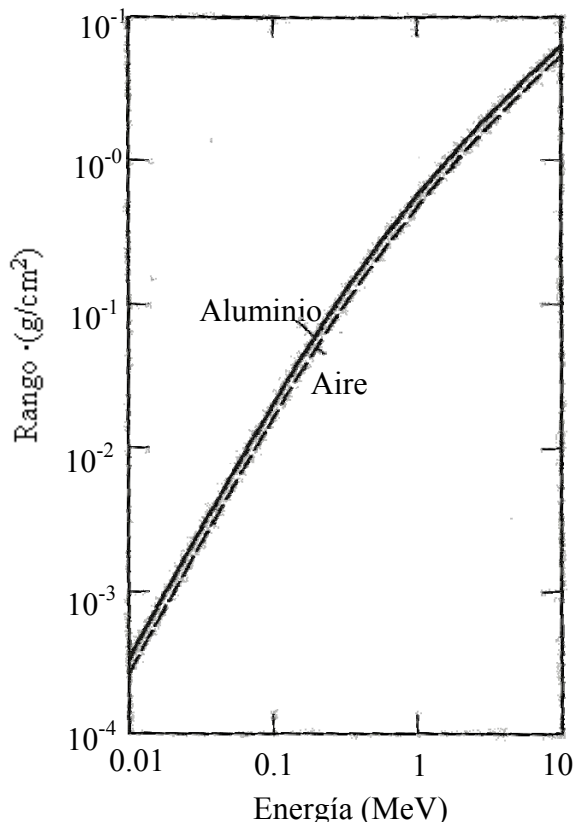
del haz incidente sea superior al doble de la masa en reposo del electrón, esto es, 1 MeV, la pérdida de energía debida a este proceso es significativa y en el cálculo del poder de frenado hay que incluir esta componente. Este término también es más relevante para blancos pesados, como puede apreciarse en la Figura 2.9.



**Figura 2.9.- Energía perdida por los electrones en aire, Al, y plomo. Para eliminar la gran variación del poder de frenado debida al número de electrones del material, se representa el poder de frenado másico. Las líneas continuas son las pérdidas por colisiones y las punteadas por radiación.**

Independientemente de la energía de los electrones, es decir, independientemente de que las pérdidas de energía por radiación sean significativas, el bremsstrahlung de los electrones será mucho mayor que el producido por las partículas cargadas, debido a la diferencia de masa de los proyectiles, tal y como vimos en el apartado anterior. Esto es muy importante porque limitará el uso de los electrones como sonda para realizar microanálisis de rayos X sobre una muestra, ya que el bremsstrahlung producirá un fondo en los espectros de rayos X, que hará que el límite de detección de esta técnica sea peor si se usan electrones que si se usan partículas pesadas como protones o partículas alfa. Eso se verá con detalle más adelante.

Por otro lado, el rango de los electrones podría en principio calcularse integrando la ecuación del poder de frenado a lo largo de todo el recorrido; sin embargo, dada la naturaleza aleatoria del trayecto, esto es una tarea complicada. En lugar de lo anterior, se usan datos empíricos de absorción de haces de electrones monoenergéticos y se establece una relación entre el rango y la energía como se muestra en la siguiente figura.



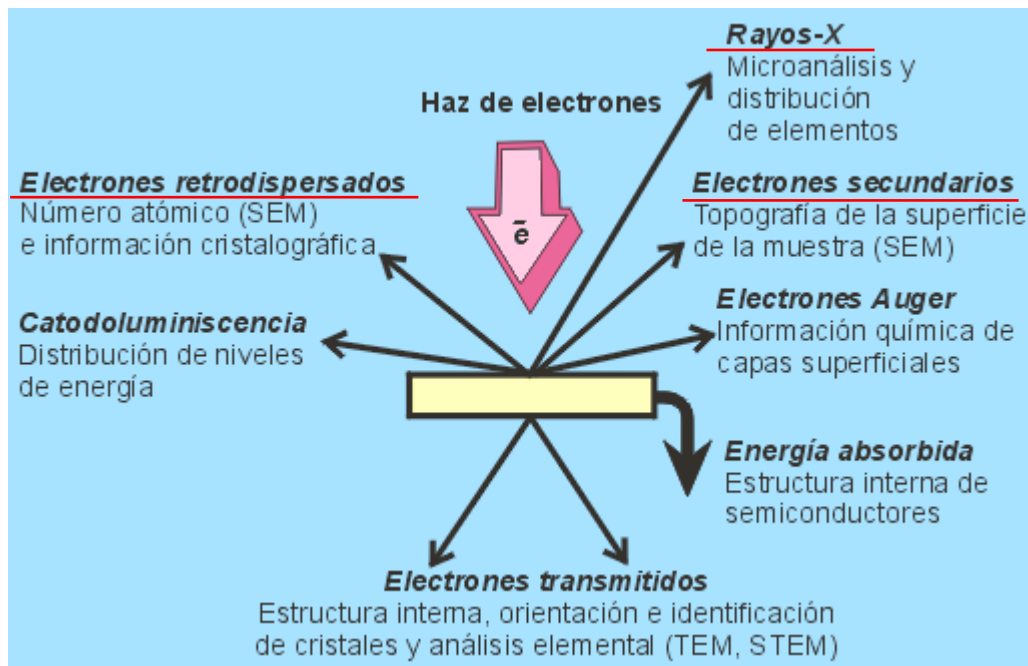
**Figura 2.10.- Relación entre el rango y la energía para electrones en aire y en aluminio.**

Si comparamos los valores de  $\rho^{-1}(dE/dx)$  que aparecen en la Figura 2.9, se concluye que la variación con el tipo de material es pequeña, y se puede usar la gráfica de la Figura 2.10 para estimar los rangos en  $\text{mg}/\text{cm}^2$  en otros materiales.

En cuanto a la ionización en el medio atravesado, es más difícil de calcular en el caso de los electrones. Esto es esencialmente porque las ionizaciones secundarias que se producen pueden llegar a ser de la misma magnitud que la ionización primaria. Por otro lado, para energías del orden de los MeV, la ionización específica es mucho más pequeña que para las partículas pesadas, no así para energías más bajas del orden de los keV.

Por último, es importante para este trabajo recordar que los electrones también pueden experimentar colisiones elásticas con los núcleos del blanco. En estas interacciones los electrones sufren grandes desviaciones respecto a su dirección de incidencia y cambian poco el módulo de su velocidad. Los electrones que se dispersan un ángulo mayor de  $90^\circ$  se dice que han sido retrodispersados y pueden escapar del material con una energía próxima a la de incidencia.

Las señales producidas tras la interacción de un haz de electrones con la material son las recogidas en la Figura 2.11. De todos los productos indicados los que se han utilizado en este trabajo son los rayos-X, los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. La información obtenida con cada uno de ellos se describirá detalladamente en el capítulo correspondiente al uso del microscopio electrónico.



**Figura 2.11.-** Señales producidas por la interacción entre el haz de electrones y la muestra. Las subrayadas en rojo son las empleadas en este trabajo.

De la misma manera que en el caso de las partículas cargadas, la dispersión en el alcance de los electrones en su recorrido por la materia limitará la resolución lateral de las técnicas de imágenes (tanto de las obtenidas con los electrones secundarios como las obtenidas con los electrones retrodispersados). La mínima resolución espacial alcanzable con el microscopio electrónico, vendrá limitado por el tamaño y la dispersión lateral del haz. En el caso de los electrones, especialmente, habrá que prestar atención a los volúmenes de interacción de los electrones y a los volúmenes de producción de cada una de las señales para interpretar adecuadamente los resultados obtenidos.

## 2.4- RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA

En este apartado se tratará de la radiación electromagnética X y gamma y se remarcará que este tipo de radiación presenta características particulares que definen un comportamiento muy distinto a la hora de interaccionar con la materia en relación a las partículas cargadas.

Los rayos X característicos se originan cuando se produce una transición entre dos estados energéticos de un átomo y los rayos gamma cuando la transición es entre los estados energéticos de un núcleo. A pesar de su distinto origen, ambos tienen la misma naturaleza. Por eso, las únicas distinciones que se hacen a la hora de estudiar la interacción de los rayos X o gamma con un medio son en función de su distinta energía. Es importante recordar que aunque

los fotones son partículas sin carga eléctrica pueden ionizar de forma indirecta mediante los electrones secundarios que se liberan en los procesos de interacción.

Los principales procesos de interacción de los fotones con la materia son tres: absorción fotoeléctrica, dispersión Compton y producción de pares. Cada uno de ellos es predominante en un rango de energías del fotón incidente. Para bajas energías (región de los rayos X), el efecto más probable es el fotoeléctrico; a energías medidas predomina el efecto Compton y altas energías, la producción de pares.

En la interacción fotoeléctrica un fotón es totalmente absorbido por un átomo y su energía se transfiere íntegramente a un electrón. Los electrones libres no pueden absorber un fotón y retroceder, no sería posible que se cumplieran la conservación del momento y de la energía de esta manera. Luego este proceso está restringido a los electrones atómicos (muy ligados). La energía cinética del fotoelectrón será igual a la energía del fotón menos la energía de ligadura del electrón (ésta última depende a su vez de la capa atómica en la que se encuentre). Es más probable la emisión de fotoelectrones de capas más internas, es decir, de electrones con mayor energía de ligadura, por lo que los fotoelectrones procederán generalmente de las capas K y L. El átomo residual será un ion positivo con una vacante electrónica en una de las capas más internas. Este hecho provoca una reordenación de los electrones y por lo tanto una emisión secundaria en forma de rayos X (rayos X característicos) que a su vez puede provocar nuevos efectos fotoeléctricos. También es posible que en este proceso aparezcan electrones Auger.

La probabilidad de que se produzca la absorción fotoeléctrica es difícil de calcular, pero de estudios experimentales puede establecerse que la sección eficaz para este proceso se puede expresar como:

$$\sigma_f \approx k \frac{Z^n}{E_\gamma^{3.5}} \quad (2.6)$$

donde  $Z$  es el número atómico del elemento con el que interacciona la radiación;

$E_\gamma$  es la energía de los fotones incidentes expresada en MeV;

$k$  es una constante de proporcionalidad y  $n$  es un parámetro cuyo valor puede variar entre 3 y 5 en función de la energía del fotón

A partir de la expresión anterior puede deducirse que el efecto fotoeléctrico será importante para fotones de baja energía en interacción con elementos pesados.

Por otro lado, la sección eficaz de absorción fotoeléctrica presenta saltos discretos (incrementos) a las energías correspondientes a las energías de ligadura de las distintas capas electrónicas del elemento que hace de absorbente. Estos incrementos son los conocidos como bordes de absorción K o L, etc., o simplemente borde K, o borde L, etc.

Por otra parte, el efecto Compton puede interpretarse como una colisión elástica entre el fotón incidente y un electrón libre. En este proceso, el fotón pierde una parte más o menos grande de su energía en función del ángulo de dispersión y por lo tanto queda con una frecuencia asociada más pequeña que la inicial (una longitud de onda asociada mayor). La energía que pierde el fotón pasa al electrón en forma de energía cinética. Si la energía de los fotones es

grande comparada con la energía de enlace de los electrones atómicos de un material, entonces éstos pueden considerarse como electrones libres. Este será el caso de los electrones de las capas más externas que tienen energía de enlace pequeñas.

A partir de las ecuaciones que rigen la conservación de la energía y del momento lineal se obtiene la energía del fotón dispersado. Ésta es:

$$E'_\gamma = \frac{m_e c^2}{\frac{m_e c^2}{E_\gamma} + (1 - \cos \theta)} \quad (2.7)$$

donde  $m_e c^2$  es la masa en reposo del electrón (0.511 MeV) y  $\theta$  el ángulo de dispersión del fotón.

De la ecuación 2.7 puede deducirse que si el ángulo de dispersión es de cero grados ( $\theta = 0^\circ$ ) entonces se tiene el valor máximo para  $E'_\gamma$ ;  $E'_\gamma = E_\gamma$ . Esto significa que no ha habido dispersión y que el electrón no ha recibido energía. Por otro lado, el valor mínimo de  $E'_\gamma$  se obtendrá cuando  $\theta = 180^\circ$ . En estas condiciones la energía transferida al electrón es máxima e igual:

$$E_{e \max} = E_\gamma - E'_{\gamma \min} = \frac{E_\gamma^2}{m_e c^2 + 2E_\gamma} \quad (2.8)$$

Así pues, la energía transferida al electrón va de 0 MeV hasta un valor máximo  $E_{e \max}$ .

Como resultado del efecto Compton queda un átomo residual ionizado que, a diferencia de lo que ocurre en el caso del efecto fotoeléctrico, origina una vacante electrónica en una de las capas externas (electrones con energía de enlace bajas) y por lo tanto, la emisión de la radiación electromagnética provocada por la reordenación de los electrones será menor y de energía más bajas que en el efecto fotoeléctrico.

La fórmula de Klein-Nishina proporciona la sección eficaz para la interacción Compton en función del ángulo de dispersión, de la energía del fotón incidente y de la densidad del material dispersor. Si se integra la sección eficaz diferencial para todos los ángulos posibles, obtenemos la sección eficaz total en función de la energía del fotón incidente y de la Z del medio:

$$\sigma_c \approx k \frac{Z}{E_\gamma} \quad (2.9)$$

donde Z es el número atómico del elemento con el que interacciona la radiación;  $E_\gamma$  es la energía de los fotones incidentes expresada en MeV y k es una constante de proporcionalidad.

Las variaciones de la sección eficaz de la dispersión Compton con Z y con la energía del fotón incidente son menos acentuadas, pero igualmente aumenta con Z y disminuye con  $E_\gamma$ . Este efecto es el prioritario para energías intermedias de los fotones, esto es, entre 0.5 y 10 MeV. Otra

diferencia respecto a la absorción fotoeléctrica es que en este caso el fotón no desaparece, sólo se dispersa, transfiriendo únicamente una parte de su energía al electrón.

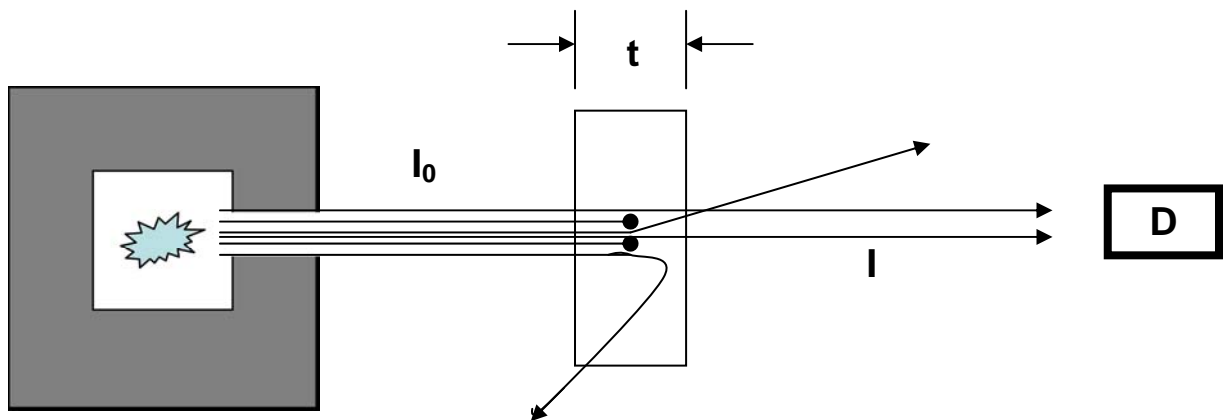
El tercer proceso de interacción de la radiación electromagnética con la materia es la producción de pares. Es un proceso en el que un fotón crea un par electrón-positrón; el fotón desaparece en este caso. El balance de energía ese expresa por:

$$E_{\gamma} = E_{+} + m_e c^2 + E_{-} + m_e c^2 \quad (2.10)$$

donde  $E_{+}$  y  $E_{-}$  son las energías del positrón y del electrón.

Al igual que en el efecto fotoeléctrico el proceso requiere la presencia de un átomo masivo para que pueda conservarse el momento, pero la energía de retroceso cedida al átomo es despreciable frente los términos de la ecuación 2.14. Evidentemente hay un umbral de energía para que el efecto pueda producirse, este es  $2mc^2$ , 1.022 MeV, y en general la producción de pares sólo será significativa para altas energías del fotón incidente y será dominante exclusivamente para energías superiores a 5 MeV.

Terminaremos este capítulo introductorio planteando la siguiente situación por su importancia en el desarrollo posterior de esta memoria: Supongamos un haz colimado y monoenergético de fotones que inciden en un material de espesor  $t$  (Figura 2.12). Los fotones pueden en su paso por el material ser absorbidos por efecto fotoeléctrico o producción de pares y por lo tanto desaparecer, o pueden ser dispersados por una interacción Compton y cambiar su trayectoria de manera que no puedan alcanzar un detector colocado tras el material. Los fotones que lleguen al detector serán en consecuencia los que no hayan sufrido ninguna interacción (esto es suponiendo que el ángulo sólido subtendido entre la fuente y el detector es pequeño comparado con los ángulos de dispersión por efecto Compton), lo que hace que sólo algunos de ellos lleguen a ser detectados. Esto difiere mucho de lo visto en los apartados anteriores respecto a la interacción de las partículas cargadas con la materia. En esos casos, si el espesor del material interpuesto entre la fuente y el detector es menor que el rango de las partículas en ese medio, todas las partículas del haz inicial llegan al detector pero con menos energía.



**Figura 2.12.- Experimento para mostrar la absorción de fotones en un material de espesor  $t$ .**

Los procesos de interacción de los fotones con la materia son estocásticos. Y como cada interacción implica que desaparece un fotón, esto implica una atenuación exponencial de la intensidad:

$$I(x) = I(0) e^{-\mu x} \quad (2.11)$$

donde  $I(x)$  es la intensidad del haz a una profundidad  $x$  del material absorbente,  $\mu$  es el coeficiente de atenuación lineal del material e  $I(0)$  es la intensidad inicial del haz. Las dimensiones de  $\mu$  son de longitud<sup>-1</sup> y expresan la probabilidad de interacción del haz por unidad de longitud en el medio. Pero esa ley exponencial también puede expresarse

$$I(x) = I(0) e^{-(\mu/\rho) \rho x} \quad (2.12)$$

de manera que  $\mu/\rho$ , con unidades área/masa y denominado coeficiente de atenuación másica, es independiente del estado físico y químico del absorbente, y para un material con distintos elementos se tiene que

$$\mu/\rho = \sum C_i (\mu_i/\rho_i) \quad (2.13)$$

siendo  $C_i$  la concentración másica del elemento  $i$ .

Para la frecuencia de fotón correspondiente a la energía de excitación crítica ( $E_c$ ) de una capa interna, el coeficiente de atenuación másica cambia abruptamente. Este “borde de absorción” ocurre porque la probabilidad de absorción fotoeléctrica de dicha capa presenta esos incrementos como se ha visto anteriormente.

Los valores para los coeficientes de absorción másica para todos los elementos, con valores de energía de los fotones incidentes entre 1 keV y 20 MeV están disponibles en [11]. Los valores de los bordes de absorción para todos los elementos pueden encontrarse en [12].

En el caso de los rayos X, la producción de pares no será un proceso a tener en cuenta, y el efecto fotoeléctrico será el proceso dominante casi en un 90%.

Conocer la absorción en la muestra de los rayos X característicos generados con haces de electrones, protones o partículas alfa, será fundamental para la elección de las condiciones experimentales, así como para interpretar los resultados obtenidos adecuadamente en muchos experimentos de este trabajo. La absorción sufrida por la radiación característica que sale de una muestra depende de la composición debido a la dependencia de  $\mu/\rho$  con  $Z$ . Por ello será preciso tomar en consideración la corrección por absorción a la hora de realizar un análisis cuantitativo.

## 2.5- BIBLIOGRAFÍA

- [1] BREESE M.B.H., JAMIESON D.N., KING P.J.C. (1996), *Materials Analysis Using a Nuclear Microprobe*, John Wiley&Sons, Inc.
- [2] CHU W.K., MAYER J.W., NICOLET M. (1978), *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York.
- [3] BIRD J.R., WILLIAMS J.S. (1989), *Ion Beams for Materials Analysis*, Academic Press Australia.
- [4] ALFASSI Z.B. (ED.) (1994), *Chemical Analysis by Nuclear Methods*, John Wiley&Sons Ltd.
- [5] KNOLL G. F. (1989), *Radiation detection and measurement*, John Wiley&Sons, Inc.
- [6] WAPSTRA A.H. ET AL. (1959), *Nuclear Spectroscopy Tables*, North-Holland Pub. Co.
- [7] ZIEGLER J.F. , BIRSACK J.P. (1999), *Programa SRIM2000.39*, © IBM.
- [8] GARCÍA-LÓPEZ J., JIMÉNEZ-RAMOS M.C., GARCÍA-LEÓN M., GARCÍA-TENORIO R. (2007), *Characterisation of hot particles remaining in soils from Palomares (Spain) using a nuclear microprobe*, NUCL INSTRUM METH B 260, 343–348.
- [9] WILKEN B. , FRITZ T.A. (1976), *Energy distribution functions of low-energy ions in silicon absorbers measured for large relative energy losses*, NUCL INSTRUM METH B. 138, 311
- [10] ORTEGA ARAMBURU X. (ED.), JORBA BISBAL J. (ED.) (1994), *Radiaciones ionizantes. Utilización y riesgos I*. Universidad Politécnica de Cataluña
- [11] <http://physics.nist.gov/PhysrefData/XrayMassCoef/tab3.html>
- [12] <http://www.bmsc.washington.edu/scatter/periodic/table.html>





# Capítulo 3:

## TÉCNICAS CON HACES DE IONES

---

### 3.1- RAYOS X

Como se ha indicado en la introducción, en el desarrollo de esta investigación se han utilizado diversas técnicas analíticas basadas en la emisión de rayos X (SEM, PIXE y  $\mu$ -XRF). Cada una de estas técnicas hace uso de un haz primario diferente (electrones, protones o partículas alfa y fotones) para ionizar los átomos de un blanco, pero la siguiente etapa, fluorescencia, es común a las tres. La finalidad del estudio, como veremos a largo de los siguientes apartados, es identificar los elementos presentes en las muestras a través de la energías de los rayos X característicos detectados, y a partir de sus intensidades obtener las relaciones entre las concentraciones de los elementos de interés, en este caso el Pu y el U fundamentalmente.

Los rayos X son radiación electromagnética, se sitúan en una región muy energética dentro del espectro electromagnético, tienen longitudes de onda aproximadamente comprendidas entre 0.1 y 100 angstroms ( $\text{\AA}$ ), y se encuentran entre la radiación ultravioleta y los rayos gamma de alta energía.

Las energías típicas de los rayos X se encuentran aproximadamente entre los 124 keV (0.1  $\text{\AA}$ ) y los 124 eV (100  $\text{\AA}$ ). Estos valores de energía sugirieron a los primeros científicos que trabajaron con rayos X que estos podían estar produciéndose en un átomo, ya que estas energías son del mismo orden que los intervalos de energía entre los diferentes niveles atómicos. Esto dio lugar al estudio de los rayos X “característicos”, llamados así porque los rayos X emitidos por un átomo tienen energías concretas, de manera que su detección permite la identificación de los átomos. La primera vez que se observó la producción de rayos X característicos al bombardear elementos puros con electrones fue en 1909 por Charles G. Barkla y C.A. Sadler, aunque el origen físico de los rayos X todavía no estaba claro.

#### 3.1.1 ORIGEN DE LOS RAYOS X

Independientemente de que tipo de radiación produzca una vacante en una capa atómica interna, el átomo ionizado se desexcitará en un intervalo corto de tiempo ( $\sim 10^{-16}$  segundos) emitiendo rayos X característicos, electrones Auger o ambos.

La emisión de rayos X se produce porque tras la expulsión de un electrón de una capa interna hay una reordenación electrónica, que conlleva la transición de un electrón de una capa más externa a la capa en la que se ha generado la vacante.

Para entender la producción de rayos X característicos hay que conocer cómo es la estructura electrónica de un átomo. En un modelo simple, puede considerarse un átomo como un núcleo positivo rodeado por capas de electrones. Estas capas se denominan K, L, M y N (empezando por la más interna, esto es, por la más ligada). Si somos más precisos con la definición de átomo, diríamos que éste consiste en un núcleo rodeado por electrones que ocupan volúmenes espaciales concretos u orbitales, algunos de los cuales son esféricos y otros no. Cada electrón está representado por un conjunto de números cuánticos que de manera inequívoca lo definen, y especifican la capa que éste ocupa. Los números cuánticos son los reflejados en la Tabla 3.1

Número	Nombre	Valores permitidos	Define	Nota
N	número cuántico principal	enteros positivos (1,2,3...)	capa electrónica (1=K, 2=L, 3=M...)	Se relaciona principalmente con la energía de ligadura.
L	número cuántico azimutal	enteros desde 0 a (n-1)	forma del orbital (0=esférica, 1=ovalada...)	Momento angular orbital. Pueden utilizarse letras en lugar de números, así <i>l</i> puede ser: <b>s</b> harp ( <i>l</i> = 0), <b>p</b> rincipal, ( <i>l</i> = 1), <b>d</b> iffuse ( <i>l</i> = 2), and <b>f</b> undamental ( <i>l</i> = 3).
M	número cuántico magnético	- <i>l</i> a + <i>l</i> (incluido el 0)	orientación del orbital en presencia de un campo magnético	En ausencia de campo magnético no tiene significado y puede ignorarse en la siguiente discusión.
S	número cuántico de spin	$\pm \frac{1}{2}$	sentido del spin del electrón	En el sentido de las agujas de reloj o contrario a las agujas del reloj.
J	precesión interna	$l \pm \frac{1}{2}$ , excepto $j \neq 0 - \frac{1}{2}$	momento angular total	Como aparece en los valores permitidos, para orbitales s (con <i>l</i> = 0), <b>j</b> sólo puede ser + $\frac{1}{2}$ . El valor de <b>j</b> es importante para determinar qué transiciones son posibles entre las capas electrónicas.

**Tabla 3.1.- Números cuánticos que caracterizan unívocamente cada uno de los electrones atómicos.**

Según el principio de exclusión de Pauli dos electrones no pueden tener los mismos números cuánticos. Esto limita el número máximo de electrones que puede haber en cada nivel a  $2n^2$ . En la Tabla 3.2 se muestran los nombres de las primeras capas atómicas y los números cuánticos asociados a cada una.

	K	L <sub>I</sub>	L <sub>II</sub>	L <sub>III</sub>	M <sub>I</sub>	M <sub>II</sub>	M <sub>III</sub>	M <sub>IV</sub>	M <sub>V</sub>	N <sub>I</sub>	N <sub>II</sub>	N <sub>III</sub>	N <sub>IV</sub>	N <sub>V</sub>	N <sub>VI</sub>	N <sub>VII</sub>
n	1	2	2	2	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4	4	4
l	0	0	1	1	0	1	1	2	2	0	1	1	2	2	3	3
s	+1/2	+1/2	-1/2	+1/2	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2
j	1/2	1/2	1/2	1 1/2	1/2	1/2	1 1/2	1 1/2	2 1/2	1/2	1/2	1 1/2	1 1/2	2 1/2	2 1/2	3 1/2

**Tabla 3.2.- Nomenclatura de las primeras capas electrónicas y los números cuánticos asociados a cada una de ellas.**

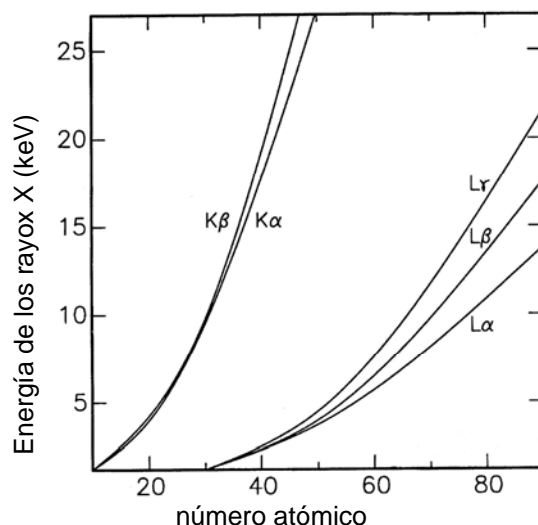
Para cada átomo, no todas las transiciones electrónicas son posibles, sino que obedecen las reglas de selección cuántica de dipolos eléctricos:

En teoría, los rayos X característicos se nombran de acuerdo a la capa en la que se encuentra la vacante (K, L, M...) y al número de capas que salta el electrón que va a ocuparla;  $\alpha$  (1 capa),  $\beta$  (dos capas), o  $\gamma$  (tres capas). Sin embargo, esta nomenclatura espectrográfica se desarrolló antes de que la estructura electrónica del átomo se conociera bien, por lo que contiene algunas inconsistencias, por ejemplo, hay transiciones etiquetadas como  $L_\beta$  que no corresponden a saltos electrónicos de dos capas. En 1991, la UPAC<sup>1</sup> recomendó utilizar una nomenclatura basada en los niveles energéticos, pero su uso no está muy extendido.. En algunos de los programas de ajuste de espectros de rayos X más usados, se utiliza esta nomenclatura, por lo que es importante conocerla y saber la equivalencia entre ésta y la convencional.

Henry Mosely descubrió que la energía de los rayos X dependía de la carga nuclear de un átomo. En 1913 obtuvo el espectro de rayos X de 10 elementos que ocupaban lugares consecutivos en la tabla periódica y concluyó que había “una cantidad fundamental que se incrementaba en pasos regulares al pasar de un elemento al siguiente”. En 1920, Rutherford identificó esa cantidad con el número atómico. La línea  $K_\alpha$  se desplaza a mayores energías al aumentar el número atómico porque los electrones de las capas internas están ligeramente más ligados al ser mayor el número de protones del núcleo. Por otro lado, la energía de una transición es proporcional al número de capas entre las que salta el electrón, así que la radiación  $K_\alpha$  es menos energética que la  $K_\beta$ . Todo esto puede verse en la figura 3.1.

La emisión de los rayos X K es isotrópica, en intensidad y dirección, debido a que la forma del orbital es esférica, mientras que la emisión de los rayos X L no lo es, debido a las simetrías propias de los orbitales de esta capa. La intensidad de los rayos X L disminuye en la dirección del haz de partículas que incide en el material.

<sup>1</sup> Del inglés “Union of Pure and Applied Chemistry” (Unión de Química Pura y Aplicada).



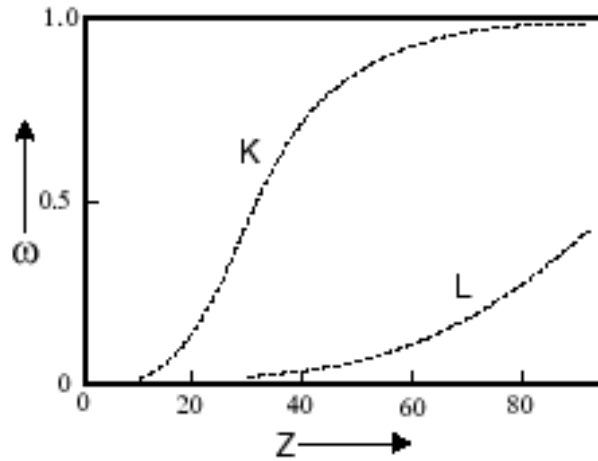
**Figura 3.1.- Energía de las principales líneas de rayos X en función del número atómico del átomo.**

Las intensidades o probabilidades relativas de emisión de las distintas componentes de las líneas K han sido calculadas utilizando una gran variedad de aproximaciones teóricas por Scofield [1,2,3], y hay datos experimentales que presentan un buen acuerdo con los anteriores, excepto para los elementos de  $Z$  comprendida entre  $Z=21$  y  $Z=32$  [4]. Sin embargo, la dificultad de separar todas las emisiones que se solapan en un espectro de rayos X L ha limitado la precisión de estudios experimentales de las intensidades de las distintas líneas de esta capa. Sin embargo, las intensidades relativas en cada subcapa, L1, L2 y L3, coinciden con las predicciones de Scofield Dirac-Hartree-Fock [3]. El uso de las líneas L presenta más limitaciones por esta falta de precisión, asociada no sólo a los valores de las intensidades relativas de cada línea, sino a todos los parámetros que son necesarios para la determinación de la producción de rayos X y que veremos en los siguientes apartados. En concreto, para los elementos que son de mayor interés en este estudio, el Pu y el U, no sólo hay grandes incertidumbres asociadas a estos parámetros, sino que en algunos casos encontrar dentro de la bibliografía sus valores se convierte en una tarea prácticamente imposible.

### 3.1.2 EMISIÓN DE RAYOS X CARACTERÍSTICOS

No todas las ionizaciones que se producen en un átomo conducen directamente a la emisión de rayos X, sino que existen fenómenos competitivos. El exceso de energía que tiene un átomo excitado puede ser absorbido, al desexcitarse éste, por un electrón de una capa exterior que abandone el átomo: este fenómeno se denomina emisión de electrones Auger. Por otro lado, entre las subcapas de la capa L, pueden tener lugar las llamadas transiciones Coster-Kronig que son no radiativas y que consisten en el desplazamiento de una vacante primaria de una subcapa a otra subcapa superior antes de que la vacante sea ocupada por un electrón de otra capa.

Se define entonces el rendimiento de fluorescencia  $\omega$  como la fracción de ionizaciones de una capa que dan lugar a la emisión de rayos X. Siendo  $a$  la probabilidad de emisión de electrones Auger y  $f_{ij}$  la de transiciones Coster-Kronig, se cumplirá para la capa K que  $\omega_K + a_K = 1$  y para la L que  $\omega_L + a_L + \Sigma f_{ij} = 1$ . En la figura 3.2 mostramos los rendimientos de fluorescencia de las capas K y L, observándose que ambos crecen en función del número atómico. La emisión de electrones Auger es más probable para los elementos con Z bajo (casi exclusivo para elementos con  $Z < 15$ ) debido principalmente al hecho de que los electrones en estos átomos están menos ligados, así como también a que los fotones característicos son más fácilmente absorbidos. El rendimiento de fluorescencia para las líneas K es menor de 0.2 para los elementos ligeros, lo que podría llevar a pensar que la intensidad de las señales de rayos X característicos será menor para Z más bajos, sin embargo esto no es así, porque el bajo rendimiento de fluorescencia se compensa con la mayor facilidad de ionización.



**Figura 3.2.- Rendimiento de fluorescencia de las capas K y L frente al número atómico.**

En la práctica, se requiere la sección eficaz de producción de rayos X para líneas de rayos X individuales, es decir,  $\sigma_p^X$ , siendo  $p$  la línea utilizada para el análisis. Las secciones eficaces de producción de rayos X se relacionan con las secciones eficaces de ionización a través de las siguientes ecuaciones. Para las líneas K [5]:

$$\sigma_{Kp}^X = \sigma_K^I \omega_K \left( \frac{\Gamma_{Kp}}{\Gamma_K} \right) \quad (3.1)$$

donde el subíndice  $K$  se refiere a la capa K,  $\omega_K$  es el rendimiento de fluorescencia de esa capa y  $\Gamma_{Kp} / \Gamma_K$  es el factor de intensidad radiativa para la línea  $p$  (probabilidad de dicha transición entre las posibles transiciones que existan). Para las líneas L [5]:

$$\sigma_{Li,p}^X = \sigma_{Li}^X \left( \frac{\Gamma_{Li,p}}{\Gamma_{Li}} \right) \quad (3.2)$$

donde  $Li$  ( $i=1,2,3$ ) se refiere a la subcapa  $i$  de la capa  $L$ . Las secciones eficaces de producción de rayos X  $\sigma_{Li}^X$  se relacionan con las secciones eficaces de ionización  $\sigma_{Li}^I$  de las subcapas  $L$  del siguiente modo [5]

$$\sigma_{L1}^X = \sigma_{L1}^I \omega_1 \quad (3.3)$$

$$\sigma_{L2}^X = (\sigma_{L2}^I + \sigma_{L1}^I f_{12}) \omega_2 \quad (3.4)$$

$$\sigma_{L3}^X = [\sigma_{L3}^I + \sigma_{L2}^I f_{23} + \sigma_{L1}^I (f_{13} + f_{12} f_{23} + f'_{13})] \omega_3 \quad (3.5)$$

donde  $\omega_i$  es el rendimiento de fluorescencia de la subcapa,  $f_{ij}$  es la probabilidad Coster-Kronig y  $f'_{13}$  es la probabilidad de transferencia radiactiva de vacantes entre subcapas 1 y 3.

Por lo tanto, en un experimento de análisis de rayos X inducidos, las intensidades (entendiendo en este caso intensidad como altura del pico) de las líneas  $L$  de rayos X en un espectro, estarán determinadas por: la sección eficaz de ionización de cada subcapa (es decir, por la configuración inicial de vacantes creada al interaccionar el haz con la muestra), por los rendimientos de fluorescencia, por los Coster-Kronig y por las intensidades relativas de todas las líneas dentro de una subcapa. El primero de estos parámetros, esto es, las secciones eficaces de ionización dependen de la naturaleza de la sonda utilizada para crear las vacantes (tipo de partícula y energía). Se verá, cómo es la sección eficaz de ionización para PIXE y para SEM en los apartados correspondientes. Los otros tres aspectos son independientes de la partícula incidente y de su energía y dependientes del  $Z$  del átomo ionizado. Ninguno de estos parámetros se conoce para las líneas  $L$  con la precisión de las intensidades relativas y de los rendimientos de fluorescencia de la capa  $K$ , como se comentaba más arriba. Los valores de  $\omega$  y de los  $f_{ij}$  presentan importantes incertidumbres porque no hay datos experimentales precisos que sirvan para establecer la bondad de los cálculos teóricos realizados según el modelo Dirac-Hartree-Slater [6] o de los valores semiempíricos de Krause [7]. La manera de resolver esta dificultad y la ausencia de datos en la medida de los cocientes  $Pu/U$  en las partículas calientes mediante PIXE se explicará más adelante.

## 3.2.- PIXE (Particle Induced X-ray Emission)

### 3.2.1 INTRODUCCIÓN

La técnica PIXE es una herramienta para analizar la concentración de elementos en una muestra, incluso a niveles de traza, a través de la inducción de rayos X en ella con partículas pesadas de energías del orden del MeV. El uso de protones es el más extendido, incluso a veces la “P” de las siglas se traduce por “Proton” en lugar de por “Particle”, pero el uso de otras partículas también está incluido en este término. Utilizar protones o partículas alfa como medio para excitar los átomos de una muestra presenta algunas ventajas respecto al uso de otro tipo de haces, como electrones o fotones. En particular, los primeros producen un nivel de fondo

continuo en los espectros de rayos X más bajo, lo que conlleva unos límites de detección inferiores. Tratar de entender las principales características de este proceso físico, es decir, de la emisión de rayos X característicos, así como de las distintas contribuciones de fondo que pueden aparecer en un espectro, es fundamental para conocer las limitaciones de esta técnica. En el apartado anterior se ha descrito la parte de la emisión de rayos X que es independiente del haz primario que origina la ionización. Por lo tanto, ahora se verán los aspectos específicos de esta herramienta, esto es, la sección eficaz de ionización para partículas pesadas y el fondo concreto que presenta el uso de este tipo de partículas. Conocer la influencia de parámetros externos como el tipo de proyectil, su energía, la resolución del detector empleado, etc., permitirá elegir las mejores condiciones experimentales y determinar el alcance de esta técnica.

### 3.2.2 SECCIÓN EFICAZ

El objetivo final de bombardear una muestra con protones o iones más pesados es, en este caso, arrancar electrones de las órbitas atómicas K o L, con la consiguiente emisión de rayos X característicos. La sección eficaz de estos procesos de ionización es de gran importancia en PIXE, ya que es lo que permite cuantificar la concentración de los elementos presentes en el blanco a analizar.

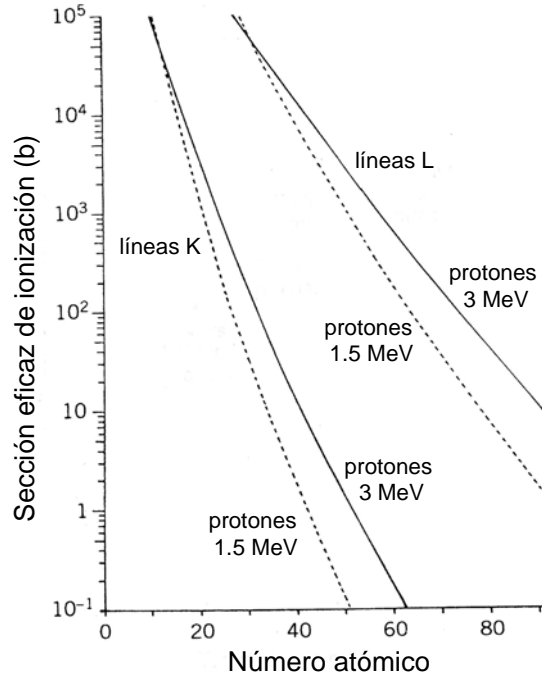
Las aproximaciones teóricas que han sido utilizadas para el cálculo de las secciones eficaces de ionización son tres: aproximación de encuentro binario (BEA), aproximación semiclásica (SCA) y aproximación de onda plana de Born (PWBA).

El modelo PWBA, ha sido el más ampliamente elaborado, principalmente por Brandt et al. [8, 9]. Las modificaciones más importantes fueron: (1) tener en cuenta la deflexión del proyectil debida a las fuerzas coulombianas (C), (2) las perturbaciones de los estados estacionarios por el proyectil (PSS), (3) los efectos relativistas (R) y (4) la pérdida de energía (E) durante la colisión, resultando así el modelo ECPSSR. Las secciones eficaces de ionización de las capas K predichas por este modelo se encuentran en muy buen acuerdo con las medidas experimentales. La situación es más complicada y no resulta tan satisfactoria para la capa L: las secciones eficaces de ionización tienen una dependencia diferente con la energía para cada una de las tres subcapas y, además, como hemos visto anteriormente, las vacantes en la capa L pueden ser transferidas de una subcapa a otra mediante transiciones no radiativas antes de la emisión de rayos X. La falta de precisión en el conocimiento de los rendimientos de fluorescencia y de los Coster-Kroning para las líneas L, contrasta con lo bien determinados que están todos los parámetros en el caso de la capa K. El comportamiento general de las secciones eficaces de ionización de la capa K y L se muestra en la figura 3.3.

Cohen y Harrigan [10] publicaron datos tabulados de secciones eficaces empleando el formalismo ECPSSR para las capas y subcapas K, L1, L2, y L3 para un amplio conjunto de energías para protones y partículas alfa. Esta referencia ha sido de especial importancia en este trabajo, porque las bibliotecas de secciones eficaces de los programas de ajuste utilizados (los de



uso más extendido en este campo) no incluyen las secciones eficaces para el Pu, por lo que se ha tenido que realizar un amplio estudio bibliográfico y hacer uso de los datos incluidos entre otros en este artículo, para finalmente calcular las secciones eficaces de producción para este elemento por no haber sido posible encontrar en todos los casos los datos necesarios en la literatura.



**Figura 3.3.- Sección eficaz de ionización de las capas K y L en función del número atómico para protones de 1.5 y 3 MeV de energía.**

En general se puede decir, que la sección eficaz de ionización crece al aumentar la energía del protón y disminuye al aumentar el número atómico de la muestra. Ésta es máxima cuando la velocidad del proyectil se aproxima a la velocidad del electrón que se liberará de su órbita; la energía del ion incidente es en ese momento:  $E_p|_{\sigma_{\max}} = (M_p/m_e)U_i$ , donde  $m_e$  y  $M_p$  son respectivamente la masa del electrón y del proyectil, y  $U_i$  es la energía de ligadura del electrón.. Así, para analizar la línea K del fósforo con protones la sección eficaz será máxima para la siguiente energía:

$$U_K(P) = 2.15 \text{ keV} \longrightarrow E_p|_{\sigma_{\max}} \sim 4 \text{ MeV}$$

Y para las líneas L y K del U:

$$U_L(U) = 19.261 \text{ keV} \longrightarrow E_p|_{\sigma_{\max}} \sim 35 \text{ MeV}$$

$$U_{K\alpha 1}(U) = 94.5 \text{ keV} \longrightarrow E_p|_{\sigma_{\max}} \sim 174 \text{ MeV}$$

El valor de la sección eficaz para diferentes tipos de partículas será similar cuando se alcance esta condición de  $E_p|_{\sigma_{\max}} = (M_p/m_e)U_i$  para cada uno de ellos, aunque las energías para las que se alcanzará el requisito anterior serán muy distintas. En la siguiente tabla se muestran

valores de secciones eficaces de ionización para el cobre de los tres tipos de sondas utilizadas en este trabajo.

Electrones		Protones		Partículas Alfa	
Energía	$\sigma$	Energía	$\sigma$	Energía	$\Sigma$
(keV)	(barns)	(MeV)	(barns)	(MeV)	(barns)
10	87	1	16.52	4	52.7
20	384	2	99.07	6	171.4
30	477	3	219.6	8	355.0
40	445	4	344.5	10	582.7

**Tabla 3.3.- Sección eficaz de ionización de la línea K del cobre con protones, electrones y partículas alfa [10, 11].**

Otro resultado muy útil de los modelos teóricos antes mencionados es una regla para escalar los valores de sección eficaz para cualquier partícula pesada, de carga  $Z_p$  y número másico  $A_p$ , en función de la sección eficaz para protones de la misma velocidad.

$$\sigma_{Z_p, A_p}(E_p, Z) = Z_p^2 \sigma_{1,1} \left( \frac{E_p}{A_p}, Z \right) \quad (3.6)$$

Esto es, la sección eficaz para una partícula cualquiera es igual a la de protones de la misma velocidad (energía por nucleón) multiplicada por la carga del proyectil al cuadrado. Ahora bien, los proyectiles de  $Z$  alta tendrán secciones eficaces que se desviarán de la predicha por la ecuación 3.1, lo que es debido a que estos iones no pueden tratarse como cargas puntuales como los protones y las alfas, que es la base de los modelos físicos utilizados para obtener esta regla. Ello no afectará a nuestros estudios ya que en nuestros experimentos hemos utilizado iones más pesados que las partículas alfa, por lo que no han tenido que ser tenidas en cuenta.

### 3.2.3 RADIACIÓN DE FONDO. SENSIBILIDAD DE LA TÉCNICA

Después de describir el proceso de producción de rayos X característicos mediante partículas pesadas, el siguiente paso es identificar las radiaciones de fondo que limitan la sensibilidad de la técnica.

En un espectro los picos de rayos X característicos aparecen sobre un fondo continuo de radiación electromagnética. La principal razón para usar partículas pesadas para inducir la producción de rayos X es que este fondo es menor en intensidad que el encontrado en los modos más convencionales de ionización atómica con electrones o fotones. En una situación genérica en la que se tiene un elemento traza que se quiere cuantificar en una matriz, la limitación de esta

técnica será la concentración mínima de ese elemento que seamos capaces de detectar. Ésta es exactamente la situación que se pretende resolver en el caso de las partículas calientes: se ha analizado el porcentaje de Pu y U que hay en una matriz compuesta principalmente por elementos ligeros, como se mostrará más adelante en los capítulos de resultados. Para la cuantificación de elementos traza traza se tienen que poder medir los rayos X característicos de éstos, sobre el fondo de radiación continuo producido por la interacción de los iones incidentes sobre la matriz. Evidentemente, además de un fondo continuo habrá picos de rayos X característicos debidos a los elementos que conforman la matriz.

Se puede considerar que el fondo continuo observado en un espectro se debe a:

- 1) Bremsstrahlung de los electrones secundarios
- 2) Bremsstrahlung de los proyectiles, y
- 3) Dispersión Compton de los rayos  $\gamma$  emitidos por los núcleos que han quedado en estados excitados tras sufrir una reacción nuclear con alguno de los iones incidentes

Otros factores que limitan la sensibilidad de esta técnica son:

- 4) La resolución del detector
- 5) Las colas de baja energía de los picos
- 6) La limitación de tasa de cuentas del detector (apilamiento de pulsos y picos suma)
- 7) Acumulación de carga en la muestra

El primer tipo de radiación es el más importante, seguido del segundo de la lista, pues aparecen siempre que se utilizan protones para generar rayos X y son los responsables del límite de detección de la técnica sin considerar las limitaciones que introduce luego cada tipo de detector. Por esto, estas radiaciones de fondo (1 y 2) se describirán con detalle más abajo.

En algunos casos, el tercer tipo de radiación, la dispersión Compton, es tan importante como las otras dos, y a veces incluso más en la parte de alta energía del espectro, como se verá en algunos de los experimentos con protones de más de 3 MeV realizados en este trabajo. Este fondo, se origina por las reacciones nucleares producidas por las partículas del haz incidente en algunos de los núcleos de los átomos de la muestra, que quedan en estados excitados y al decaer emiten radiación  $\gamma$ . Pero se considera dentro de las limitaciones introducidas por el detector porque lo que realmente da lugar al fondo continuo en el espectro, es la dispersión Compton de esos rayos  $\gamma$  en el detector y en los materiales de alrededor, convirtiéndose esos fotones  $\gamma$ , en fotones de menor energía que entran dentro de la región de los rayos X (0 keV- 120 keV). Luego, su intensidad dependerá del material del detector y de la configuración experimental utilizada (trabajar en vacío o en aire -figura 3.4-, blindar o no el detector, etc.). Esta componente del fondo estará estrechamente relacionada con la concentración de elementos en la matriz, que presenten una elevada sección eficaz para la excitación de los niveles nucleares de baja energía, por ejemplo  $^{19}\text{F}$  o  $^{23}\text{Na}$ , aunque para protones de más de 3 MeV hay muchos elementos ligeros que empiezan a tener secciones eficaces para reacciones nucleares no despreciables, y para protones de 18 MeV (utilizados en esta investigación) no sólo los elementos ligeros sufren este tipo de reacciones. Por ello, aunque las secciones eficaces de producción de rayos X aumentan con la energía, no siempre se obtiene un mejor límite de detección, ya que el fondo debido a las reacciones nucleares también se incrementa. Encontrar la situación en la que se obtiene la razón

señal-fondo óptima es una tarea importante en la caracterización elemental de una muestra. En principio puede decirse que el fondo debido a la dispersión Compton será el dominante en la región de los rayos X de elementos con  $Z > 30$  si se usan protones de energía superior a 3 MeV.

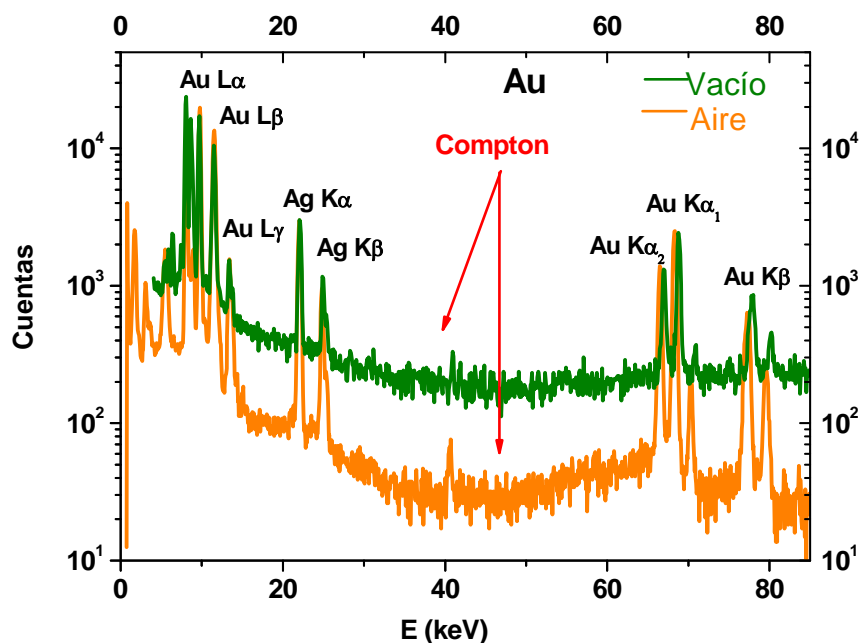


Figura 3.4.- Espectros obtenidos con protones de 18 MeV en aire y en vacío de una lámina de oro de 18 K (referencia de Goodfellow (75% Au, 15% Ag, 10% Cu)).

Aparte de las radiaciones de fondo mencionadas, los otros factores enumerados (4-7) influyen en la sensibilidad que puede obtenerse con esta técnica. Las colas de baja energía de los picos intensos de rayos X característicos, de los elementos mayoritarios contenidos en la matriz, pueden impedir la detección de otros rayos X característicos de elementos minoritarios que tengan energías similares. En un detector de semiconductor las colas de baja energía aparecen como consecuencia de una recolección incompleta de carga. Estas colas deben ser medidas periódicamente porque pueden evolucionar en el tiempo.

La resolución del detector es importante para poder separar picos próximos en energía, sobre todo en el caso de buscar trazas de un elemento, ya que la señal que ésta generará será poco intensa y podría no distinguirse fácilmente de picos aledaños con un detector que no tenga alta resolución. Hay otros fenómenos instrumentales que hacen que aparezcan picos en los espectros que puedan enmascarar las señales de los elementos de interés, estos son, el apilamiento de pulsos y los picos suma, su origen se explicará en el apartado de detección de rayos X. En lo concerniente a esta limitación, que podría presentarse por una alta tasa de cuentas, hay que decir que depende fundamentalmente del sistema detector-amplificador y del sistema para evitar el apilamiento de pulsos del que disponga el amplificador. En cualquier caso, para disminuir el número de cuentas por segundo se puede hacer uso de filtros que eviten la llegada al detector de los pulsos de baja energía que suelen ser los más numerosos, siempre que no se absorban los rayos X de alguno de los elementos que se quieren cuantificar.

En el punto 7 se hace referencia a la acumulación de carga en la muestra irradiada, esto ocurre con las muestras aislantes. Las muestras analizadas, reciben durante toda la medida partículas cargadas (protones,  ${}^4\text{He}^+$  o  ${}^4\text{He}^{++}$ ) y por tanto se van cargando positivamente. Esto conlleva la deflexión de iones positivos, la atracción de electrones y la producción de descargas intermitentes hacia el conductor más cercano. Todo esto provoca un fondo muy alto en el espectro que puede evitarse, colocando un cañón de electrones orientado hacia la muestra, que neutralice las cargas positivas incidentes. Existen otros métodos como recubrir las muestras con una capa de grafito para mejorar la conductividad de las mismas, pero el cañón de electrones es el usado habitualmente, ya que no contamina la muestra. En la figura 3.5 se muestran los espectros PIXE de un patrón de sedimento, material no conductor, utilizando un cañón de electrones y sin él, y se observa claramente como el flujo de electrones que alcanzan la muestra consiguen reducir el fondo, aumentando la sensibilidad.

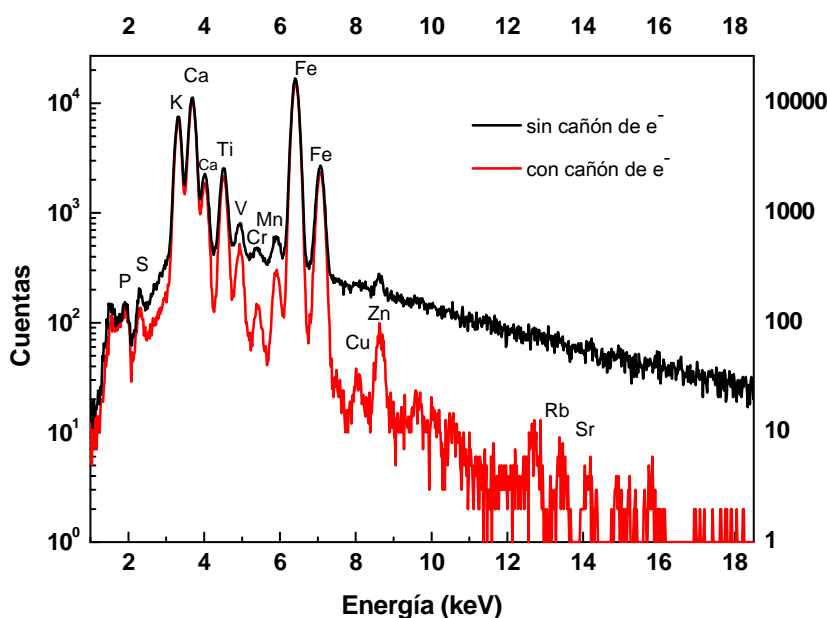


Figura 3.5.- Espectros de PIXE de un patrón de sedimento (Río Búfalo NBS SRM 2704), utilizando protones de 2.5 MeV y acumulando una carga de 2.5  $\mu\text{C}$ , obtenidos utilizando un cañón de electrones y sin él [12]

### 3.2.3.1 Radiación de frenado electrónica

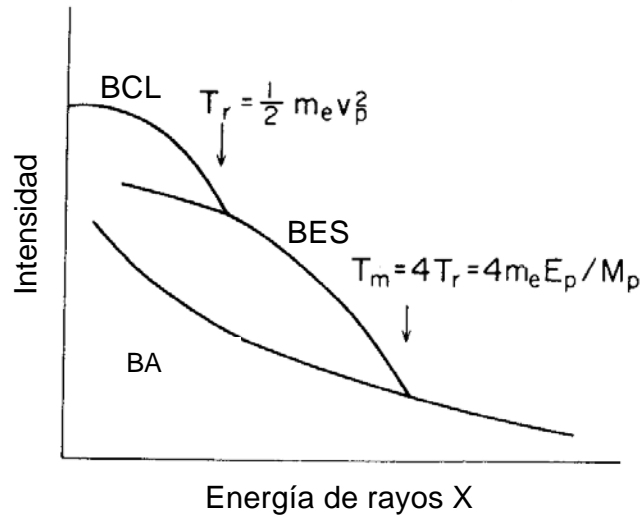
Experimentalmente se observa que el fondo continuo de radiación electromagnética es muy intenso a bajas energías y que éste disminuye drásticamente para energías superiores a la energía máxima  $T_m$  transferida por un proyectil de masa  $M_p$  y energía  $E_p$  a un electrón libre de masa en reposo  $m_e$ . Cuando las energías de los rayos X característicos de las trazas son menores que  $T_m$ , este fondo supone una severa limitación de la concentración que puede ser medida de estos elementos. Esta radiación de frenado es emitida por los electrones energéticos secundarios (BSE) que son liberados de los átomos de la matriz por el haz de partículas incidente, y que ya tenían una velocidad elevada en la órbita atómica que ocupaban antes de la interacción. Para ver

el cálculo desarrollado de la sección eficaz de producción de electrones secundarios y la probabilidad de que esos electrones emitan radiación de frenado de una energía concreta se puede consultar F. Folkmann et al. [13], deduciéndose que la sección eficaz diferencial de producción de electrones secundarios,  $dE_e$ , es una función que decrece rápidamente con la energía de los electrones eyectados:

$$\frac{d\sigma_e}{dE_e}(E_e) \propto E_e^{-p} \quad (3.7)$$

con  $p \sim 10$  para energías  $E_e$  mayores que  $T_m$ .

Además de la radiación de frenado debida a los electrones secundarios existen dos contribuciones electrónicas más. Una es debida a la dispersión de un electrón atómico cuasilibre por el campo culombiano del propio proyectil. Esta componente se denomina bremsstrahlung de electrones cuasilibres (BCL). Y la otra ocurre cuando un electrón ligado de un átomo de la matriz es excitado a un estado continuo del átomo y, al volver a su estado ligado emite un fotón, esto se conoce por bremsstrahlung atómico (BA). El primero es más intenso a bajas energías ( $\sim T_m/4$ ) y el segundo a energías altas, figura 3.6. Los fondos de los electrones secundarios y cuasilibres se extienden a energías más altas conforme aumenta la energía del proyectil. Además, como se verá en la gráfica 3.7, existe una dependencia en la intensidad y forma de este bremsstrahlung con la  $Z$  del material irradiado, siendo mayor el fondo cuando aumenta el número atómico de la matriz.



**Figura 3.6.- Contribuciones relativas de BCL, BES y BA al fondo de radiación.**

Un dato importante es que la producción de electrones secundarios sigue una regla de escala con la  $Z$  y la velocidad del proyectil similar a la de producción de vacantes, es decir, a la de la sección eficaz de ionización. Esto significa que la razón entre la altura de un pico de rayos X y este fondo siempre será el mismo para cualquier tipo de partícula siempre que tengan la misma velocidad.

Aunque la emisión de rayos X generalmente es isotrópica, exceptuando, por ejemplo, la de algunas líneas L, la de la radiación de frenado electrónica y atómica son anisotrópicas, siendo mayores para un ángulo de 90° respecto a la dirección del haz, de forma que normalmente cuando se realiza PIXE los detectores de rayos X se sitúan a un ángulo igual o inferior a 45°, según permita la geometría del dispositivo empleado.

### 3.2.3.2 Radiación de frenado de los proyectiles

A lo largo del recorrido de los proyectiles en el blanco, éstos van siendo dispersados por el campo colombiano de los núcleos de los átomos de la muestra y sufren por lo tanto cambios en su aceleración. La consecuencia es que se genera una nueva radiación de frenado debida en esta ocasión a los iones incidentes (BP), y la energía de los fotones emitidos estará distribuida entre cero y la energía inicial de los proyectiles. El fondo provocado por este bremsstrahlung será relevante en la parte de altas energías del espectro. La sección eficaz de este proceso viene dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{cA_p Z_p^2 Z^2}{E_p E_x} \left( \frac{Z_p}{A_p} - \frac{Z}{A} \right)^2 \quad (3.8)$$

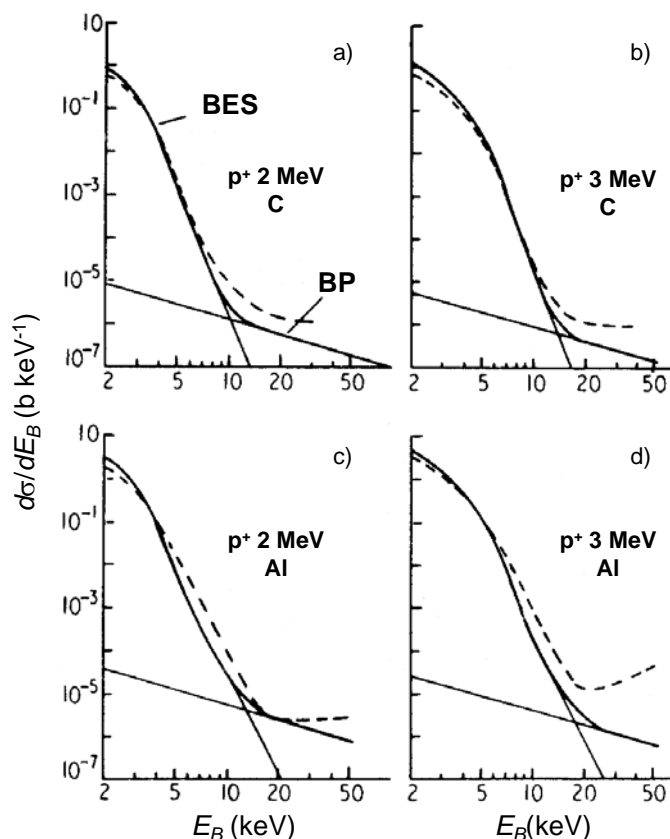
donde  $c$  es aproximadamente constante;  $Z_p$ ,  $A_p$  y  $E_p$  son el número atómico, número másico y energía del proyectil;  $Z$  y  $A$  se refieren al blanco; y  $E_x$  es la energía del fotón emitido. Como se ve, la sección eficaz de producción de BP es inversamente proporcional a  $E_p$  y  $E_x$ . El bremsstrahlung de los electrones secundarios es una función que decrece mucho más rápidamente con  $E_x$  que el debido a los proyectiles. Además, en lugar de disminuir cuando aumenta la energía del proyectil aumenta rápidamente (aproximadamente va como  $E_p^4$ ), lo que evidencia un comportamiento muy distinto entre estas dos principales fuentes de fondo.

El término  $\left( \frac{Z_p}{A_p} - \frac{Z}{A} \right)^2$  proviene de la interferencia producida entre la radiación emitida por los proyectiles y los núcleos de retroceso de la muestra, e implica que uno puede hacer que el dipolo eléctrico generado por ambos bremsstrahlung desaparezca si utiliza proyectiles que tengan la misma razón carga-masa que los núcleos del blanco. En ese caso, habrá términos multipolares de órdenes superiores que no se cancelen, pero estas contribuciones son de mucha menos intensidad que la de primer orden expresada por la ecuación 3.6. Como puede considerarse típicamente que  $Z/A \sim 1/2$ , parece que el uso de proyectiles como el  ${}^4_2\text{He}$  o  ${}^{16}_8\text{O}$  presenta algunas ventajas. Sin embargo, en la práctica, el uso de partículas más pesadas que las alfa conlleva la aparición de otros procesos que generan fondos que juegan un papel más relevante que el del BP.

En cuanto a la distribución angular de la radiación de frenado de los proyectiles, puede deducirse que es ligeramente menos intensa a 90°. Al contrario de lo que ocurre con el bremsstrahlung de electrones secundarios sería adecuado situar el detector de rayos X en esta posición, sin embargo, el BP se separa muy poco de una situación isotrópica mientras que el

BES sí presenta un pico significativo a este ángulo. Esto hace que definitivamente se coloque el detector de rayos X a un ángulo entre  $0^\circ$  y  $45^\circ$  como se comentó anteriormente.

En la siguiente figura pueden verse las radiaciones de fondo debidas a los electrones secundarios y a los proyectiles en experimentos con protones a 2 y 3 MeV incidiendo sobre C y sobre Al.



**Figura 3.7.- Espectros de radiación de fondo BP (radiación de frenado debida a proyectiles) y BES (radiación de frenado debida a los electrones secundarios) para protones de 2 y 3 MeV sobre blancos delgados de C y Al. Las líneas continuas corresponden a valores calculados y las discontinuas a valores medidos.**

En este punto podemos concluir que los bremsstrahlung debidos a los electrones secundarios y a los proyectiles son el límite inferior de fondo que se encontrará en todos los espectros de PIXE. Pude haber otras contribuciones y así, por ejemplo, otra fuente de fondo que hay en un experimento es la creada por los protones (o cualquier otro proyectil) que son elásticamente retrodispersados (ángulo de dispersión  $> 90^\circ$ ) por los núcleos del blanco y que alcanzan el detector, provocando señales mayores que las de los rayos X, contribuyendo al fondo continuo y al tiempo muerto del sistema. Como vimos el capítulo de interacción radiación materia, el rango de las partículas pesadas en un medio es mucho menor que el de los fotones, por lo que situando un absorbente delante del detector este fondo se puede evitar. Por ejemplo, una lámina de  $100 \mu\text{m}$  de Mylar frena totalmente los protones de 3 MeV.



### 3.2.3.3 Límite de detección

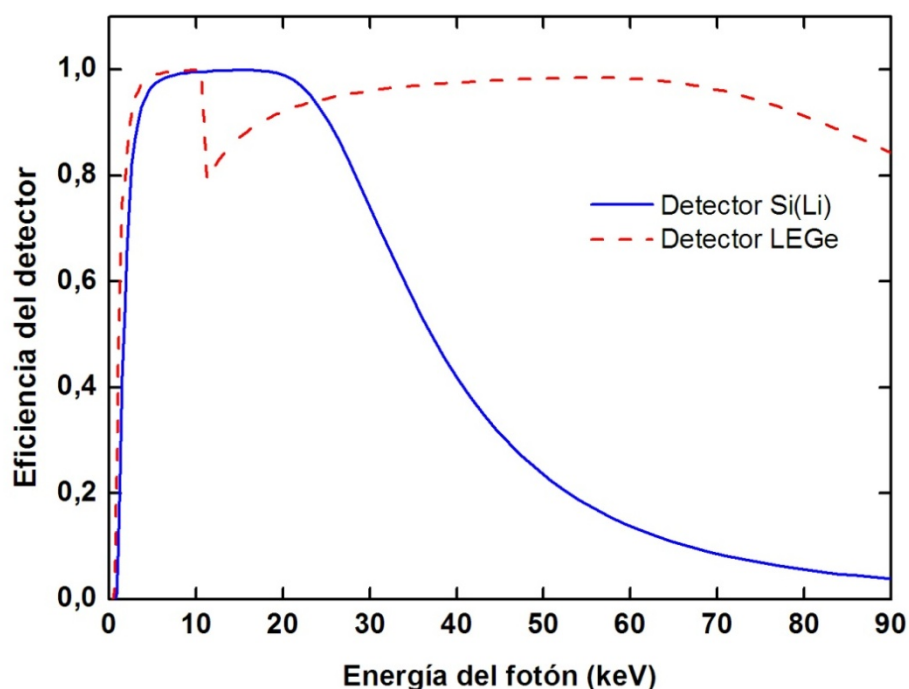
Ya se ha visto que hay muchos factores que influyen en cómo de sensible es esta técnica: fondo continuo, solapamiento de picos, picos de apilamiento, etc. Algunos de ellos dependen de las características del haz empleado, otras de la muestra y otras del sistema de detección. Por lo tanto, los límites de detección (LOD, Limit Of Detection) que se pueden encontrar en la bibliografía son sólo una referencia. En cada experimento la cantidad mínima de cada elemento necesaria para que éste pueda cuantificarse se calculará siguiendo este criterio ampliamente extendido: “el número de cuentas del pico del elemento analizado debe ser al menos tres veces la desviación estándar de la intensidad del fondo ( $N_B$ ), en el intervalo de la principal línea de rayos X” [14].

$$LOD \text{ (cuentas)} = 3\sigma = 3\sqrt{N_B} \quad (3.9)$$

Para determinar el valor de  $N_B$  hay que establecer cuál es el intervalo, ancho, en el que se va a integrar el número de cuentas de fondo. En este caso se seguirá el criterio que utiliza el programa GUPIX [15], que considera  $N_B$  como el número de cuentas correspondiente a una anchura a mitad de altura FWHM) del pico de rayos X, si bien pueden encontrarse otras opciones en la literatura, en algunas casos se extiende este intervalo principal hasta 3 FWHM.

### 3.2.4 SISTEMAS DE DETECCIÓN DE RAYOS X

Son dos los detectores de semiconductor utilizados habitualmente en PIXE para la detección de rayos X, los Si(Li) y los LEGe (Low Energy Germanium). El uso de uno o de otro depende del rango energético de los rayos X característicos que queremos estudiar. Por ejemplo, rayos X de energías menores de 30-35 keV pueden ser detectados eficientemente por un Si(Li), sin embargo, rayos X más energéticos atraviesan el cristal de Si de manera que no depositan en él toda su energía y no son correctamente cuantificados. En estos casos se utiliza un LEGe, que presenta una buena eficiencia hasta energías mucho más altas. Para medir las líneas K de elementos tan pesados como el U y el Pu es imprescindible el uso de un LEGe porque la eficiencia de un Si(Li) para energía de 100 keV ya es prácticamente cero. Sin embargo, los detectores de Ge tienen una disminución acentuada de la eficiencia en torno a los 11 keV debida al pico de absorción del germanio. Todo esto queda ilustrado en la gráfica 3.8 donde aparecen las curvas de eficiencia intrínseca para ambos tipos de detectores.



**Figura 3.8-** Curvas de eficiencia intrínseca para un detector LEGe y un detector Si(Li) utilizados en este trabajo, obtenidas a partir de la subrutina GUCSA del programa GUPIX.

La resolución típica de ambos detectores es muy buena ( $\sim 150$  eV para el pico  $K\alpha$  del Mn) de manera que pueden resolverse las distintas componentes  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  de los rayos X emitidos por los elementos resultando posible por lo tanto su identificación sin ambigüedad.

Otra característica de ambos detectores de rayos X es que tienen una ventana que sella su vacío para poder mantener frío el cristal, normalmente ésta es de Be y de espesores entre 8 y 25  $\mu\text{m}$ . Esto condiciona la detección de los rayos X de la parte inferior del espectro, no pudiéndose determinar la concentración de los elementos de  $Z < 11$ . El uso de detectores sin ventana evita esta limitación.

Un detector ideal debería proporcionar como respuesta un pulso con una amplitud relacionada linealmente con la energía depositada en el cristal y representable mediante una función delta de Dirac. Sin embargo, los detectores de semiconductor, como resultado de la absorción de los rayos X, dan lugar a picos gaussianos de una determinada anchura ya que no se crea siempre un mismo número de pares electrones-hueco. Además como ya se ha comentado, los picos aparecen con colas de baja energía debido a la recolección incompleta de carga. Por otro lado, las emisiones principales aparecen acompañadas de otros picos, estos son: picos de escape, picos de apilamiento y picos suma.. Los picos de escape de los rayos X aparecen cuando los átomos ionizados de Si (o Ge) del cristal emiten rayos X característicos del Si (o Ge) y escapan de él, apareciendo en el espectro picos de energía  $E-1.74$  (keV) ( $E-9.86$  (keV)). Los picos de apilamiento se producen si dos o más fotones (de energías  $E_1$  y  $E_2$ ) interaccionan en el

detector en un periodo de tiempo inferior al tiempo de integración<sup>2</sup>. En este caso, la electrónica es incapaz de diferenciar la llegada de los distintos pulsos y se produce un apilamiento o suma de las señales (pile-up). Esto tiene como consecuencia que la electrónica detecte un sólo evento cuya energía podrá estar entre  $E_1$  y  $E_1+E_2$ . Los picos suma ocurren cuando la detección de ambos rayos X es simultánea, dentro del tiempo de respuesta de colección de carga del propio detector. Los picos de apilamiento pueden ser rechazados por la electrónica del detector, pero los picos suma no. En la figura 3.9 se ven todas estas contribuciones que forman parte de un espectro PIXE.

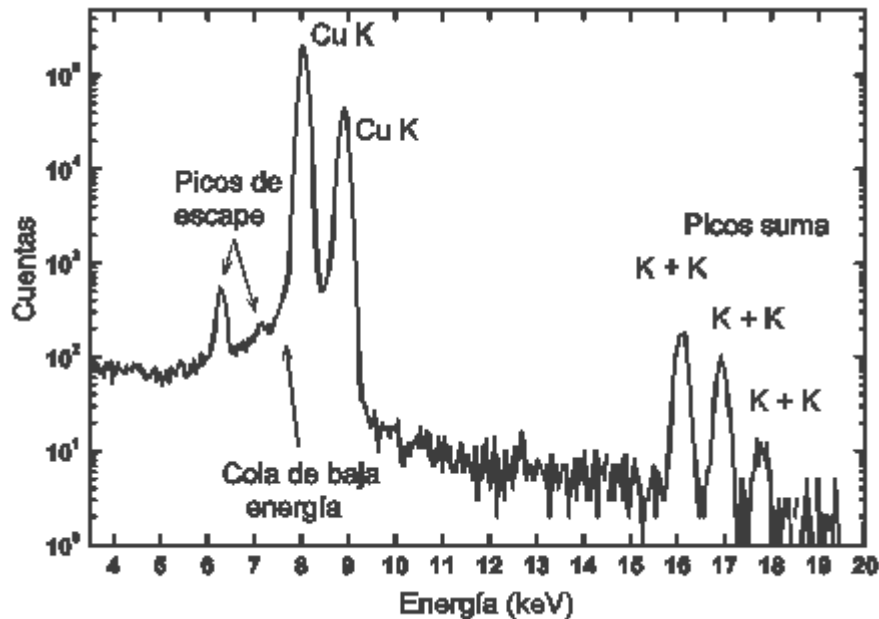


Figura 3.9- Espectro de un patrón de cobre puro, donde se observan los picos suma, los picos de escape y la cola de baja energía. El apilamiento ha sido suprimido por la electrónica. (Ejemplo incluido el paquete GUPIX).

### 3.2.5 CUANTIFICACIÓN

El objetivo final de la técnica PIXE es obtener la composición de una muestra, es decir, cuantificar la cantidad de cada elemento presente en la misma. A partir del espectro de rayos X, para realizar esta cuantificación hay que seguir una serie de pasos, el primero de los cuales es el cálculo de las áreas de los picos correspondientes a cada elemento, que generalmente se hace modelando el espectro mediante una función analítica. En el caso del programa GUPIX, los picos se ajustan mediante gaussianas a las cuales se añaden otras componentes para ajustar las

<sup>2</sup> Cuando un fotón interactúa en un detector, se libera carga proporcional a la energía del fotón incidente. La cadena electrónica asociada al detector colecta la carga producida, dando lugar a un pulso de voltaje cuya altura contiene la información de la energía depositada en el detector. El tiempo que tarda la cadena electrónica en procesar ese dato, se conoce como tiempo de integración.

colas de baja energía, y el fondo se considera lineal en torno al pico y es filtrado digitalmente, es decir, eliminado a través de operaciones matemáticas, sin necesidad de elegir una función analítica que lo describa. De esta forma se eliminan los parámetros del fondo en el momento del ajuste por mínimos cuadrados y se reduce el tiempo requerido para la cuantificación final. En concreto el programa GUPIX utiliza un filtro sombrero de copa para la eliminación del fondo, equivalente a derivar dos veces. El programa utiliza un ajuste por mínimos cuadrados no lineal para alcanzar mediante un proceso iterativo, el mayor parecido entre el espectro experimental, una vez aplicado el filtro digital, y el espectro modelo, creado a partir de los elementos incluidos por el usuario en el ajuste al que también se le habrá aplicado el filtro. Los parámetros ajustados durante el proceso de iteración son las amplitudes de las gaussianas de los picos, los parámetros de calibración canal-energía y los parámetros de calibración FWHM-energía [16,17].

Para estudiar los elementos con número atómico menor de 50 se suele recurrir a las líneas K, mientras que la presencia de elementos más pesados se analiza normalmente a través de sus líneas L. Sin embargo, en esta ocasión, no siempre se ha seguido esta práctica habitual. Debido a la particularidad de las muestras con las que se ha trabajado, una parte de los experimentos realizados se ha centrado en la detección de las líneas K de elementos de Z muy alta, en concreto del Pu y el U, por las ventajas que éstas presentaban, como se verá más adelante.

En el caso de muestras gruesas la cuantificación de la concentración de un elemento es más compleja que en el caso de muestras delgadas, pues se debe tener en cuenta la pérdida progresiva de energía del haz en la muestra, así como la atenuación de los rayos X emergentes en el propio blanco. Las partículas calientes son gruesas a estos efectos, así que nos centraremos en este tipo de muestras. La ecuación que relaciona el área del pico con la concentración de elemento presente es [18]:

$$Y_p(Z) = \frac{N_0 \varepsilon_p N C_Z}{A_Z} \int_{E_0}^{E_f} \frac{\sigma_{pZ}^X(E) T_p(E)}{S(E)} dE \quad (3.10)$$

donde  $E_0$  y  $E_f$  son, respectivamente, la energía de incidencia de los protones y la energía de los protones después de atravesar la muestra ( $E_f = 0$  para muestras gruesas),  $Y_p(Z)$  es el número de cuentas en el pico del rayo X característico p del elemento de número atómico Z,  $N_0$  es el número de Avogadro,  $\sigma_{pZ}^X(E)$  es la sección eficaz de producción de rayos X para la línea p a la energía E,  $T_p(E)$  es la transmisión de rayos X desde las diferentes profundidades de la muestra,  $S(E)$  el poder de frenado másico de la matriz,  $\varepsilon_p$  es la eficiencia absoluta de detección (incluyendo ángulo sólido) para la línea p, N es el número de protones incidentes,  $C_Z$  es la concentración del elemento,  $A_Z$  es el número másico del elemento y  $T_p(E)$  está dado por:

$$T_p(E) = \exp \left( -(\mu/\rho)_p \frac{\cos \alpha}{\sin \theta} \int_{E_0}^E \frac{dE}{S(E)} \right) \quad (3.11)$$

siendo  $(\mu/\rho)_p$  el coeficiente de atenuación másico para la línea p en la matriz de la muestra,  $\alpha$  el ángulo de incidencia de los partículas y  $\theta$  el ángulo entre la superficie de la muestra y el eje muestra detector.

Si las muestras no son homogéneas, las superficies no son planas y se consideran las fluorescencias secundarias provocadas por la absorción de algunos rayos X<sup>3</sup> en la muestra, el análisis cuantitativo se complica respecto a la ecuación 3.5. Es por ello que se utilizan programas iterativos de ajuste.

El “straggling” en energía, es decir, la distribución de energías del haz de partículas en torno al valor E a la profundidad x (descrito en el capítulo 2), cambia las predicciones de la ecuación 3.6 pero en una cantidad inferior al 0.1 % [20]. Es por tanto, un efecto que puede ser despreciado.

### 3.3.- RBS (Espectrometría de Retrodispersión Rutherford)

En 1911-1913 Geiger y Marsden diseñaron un experimento para confirmar la validez del nuevo modelo de átomo propuesto por Ernest Rutherford a principios del siglo XX. Ellos estudiaron la dispersión de partículas alfa tras colisionar con una lámina delgada, utilizando para ello un microscopio y un centellador de Sulfuro de Zinc. Este experimento puede considerarse el precursor de la técnica: “Espectrometría de Retrodispersión”, que a veces incluye el nombre de Rutherford por ser sus teorías el origen de la misma. La primera aplicación práctica de las ideas de estos investigadores a un problema de interés no nuclear, si no de análisis, fue en 1967 dentro del Proyecto Surveyor [21], en el que se envió una sonda que incluía una fuente radiactiva de partículas alfa y un detector para medir las partículas alfa retrodispersadas en la superficie lunar y así poder estudiar su composición.

La técnica RBS consiste pues, en hacer incidir un haz de partículas cargadas sobre un blanco y medir la energía de los iones retrodispersados con un detector de partículas, ya que a partir de esta magnitud se pueden conocer la composición y distribución en profundidad de los elementos que componen la muestra.

Esta técnica se fundamenta en cuatro conceptos básicos. Cada uno de ellos confiere una capacidad o limitación a la espectrometría de retrodispersión, y responden a fenómenos físicos concretos. Estos son:

1. **Energía transferida por un proyectil al núcleo de un blanco en un choque elástico de dos cuerpos.** Este proceso conduce al concepto de *factor cinemático* y es el responsable de que puedan determinarse las masas atómicas que componen una muestra.
2. **Probabilidad de que ocurra esa colisión de dos cuerpos.** Esto lleva a la idea de *sección eficaz de dispersión* y confiere al RBS de la capacidad de realizar análisis cuantitativos de composición atómica.

---

<sup>3</sup> Otras contribuciones a la fluorescencia secundaria son las debidas a: los electrones Auger, los electrones secundarios, el BP, y otras, pero son despreciables frente a la que producen los rayos X absorbidos [19]

3. **Pérdidas de energía de una partícula pesada en un medio.** Este fenómeno está vinculado a la *sección eficaz de frenado, poder de frenado*, y es el responsable de que mediante RBS se puedan obtener perfiles de concentración.
4. **Fluctuaciones estadísticas de la pérdida de energía de una partícula en su recorrido por un medio.** Estas fluctuaciones son las que definen el concepto de *dispersión en energía*, o *straggling*, y son las responsables de dos de las limitaciones fundamentales de esta técnica, la limitación en la resolución en profundidad y la resolución en masas.

En la interacción entre las partículas del haz incidente y los núcleos de la muestra se produce un intercambio de energía debido a las fuerzas coulombianas existentes entre los núcleos próximos. Para poder asumir que la colisión entre un ión de masa  $m$  y un núcleo de masa  $M$ , puede describirse de forma clásica como interacción elástica en un problema de dos cuerpos tienen que cumplirse dos condiciones:

- a) La energía del proyectil tiene que ser mucho mayor que la energía de ligadura de los átomos en el blanco ( $\sim 10$  eV)
- b) No debe haber ni reacciones nucleares ni resonancias. Esto impone un límite superior a la energía de la partícula incidente. Que se produzcan reacciones nucleares depende de las características del proyectil y del blanco, por lo que este valor máximo de la energía depende de cada circunstancia. Estos efectos si se usa un haz de protones pueden aparecer por debajo de 1 MeV y para partículas alfa empiezan a encontrarse a partir de 2 ó 3 MeV.

Se define el factor cinemático como la fracción de energía que mantiene el ión incidente después de la colisión:  $K(\theta, m, M) \equiv \frac{E_f}{E_0}$ . Aplicando las leyes de conservación la energía y de la cantidad de movimiento [22], se obtiene la siguiente ecuación para este factor, en la que  $\theta$  es el ángulo que ha sido retrodispersado el proyectil respecto a su dirección de incidencia:

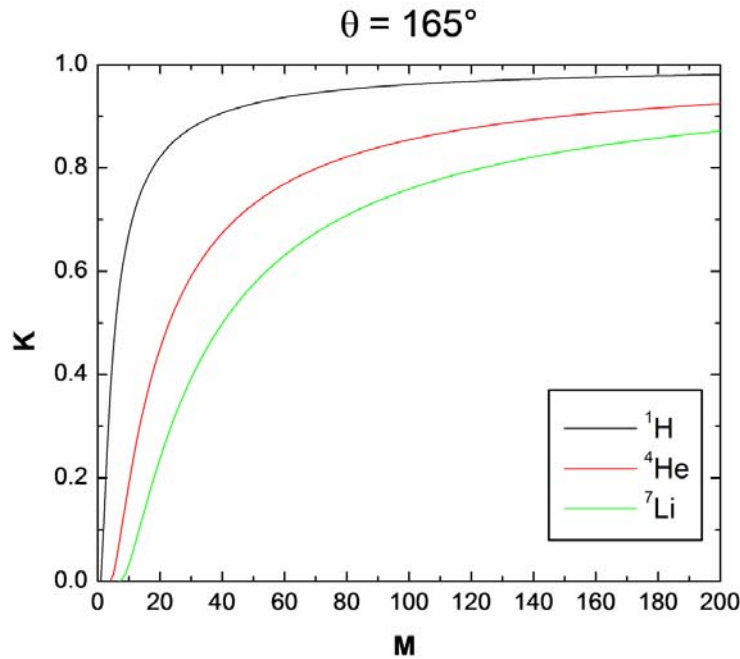
$$K(\theta) \equiv \frac{E_f}{E_0} = \left\{ \frac{[1 - (m/M)^2 \sin^2 \theta]^{1/2} + (m/M) \cos \theta}{1 + m/M} \right\}^2 \quad (3.12)$$

$K$  es función únicamente del ángulo  $\theta$  y de las masas del ion y del núcleo del blanco y no depende de la energía del haz incidente. Esto es muy importante, ya que implica una relación unívoca, para unas condiciones experimentales concretas  $(\theta, m, E_0)$ , entre la energía  $E_f$  y la masa del átomo presente en la muestra con el que se ha producido la colisión,  $M$ . El valor de  $K$  está comprendido entre 0 y 1. Cuanto mayor es la masa del átomo blanco menor es la energía transferida por el proyectil, por lo que la energía de las partículas retrodispersadas se aproxima asintóticamente a la energía de incidencia conforme  $Z$  aumenta. Esto se traduce en que en un espectro de RBS las señales correspondientes a elementos ligeros aparecerán a menor energía que la de los elementos pesados. Por otro lado,  $K$  es mínimo siempre, sea cual sea el cociente  $m/M$ , para  $\theta=180^\circ$ , estas condiciones de máxima energía transferida corresponden a un choque

frontal y sería la situación experimental óptima para distinguir dos átomos del blanco de masas parecidas. Normalmente, como el detector no puede situarse a  $180^\circ$  porque interceptaría el camino del haz incidente, se sitúa típicamente en un ángulo de detección próximo a éste,  $165^\circ$  de forma habitual. En términos cuantitativos, la variación de energía final del proyectil,  $\Delta E$ , tras la colisionar con dos átomos distintos de diferencia de masas  $\Delta M$ , será:

$$\Delta E = E_0 \frac{dK}{dM} \Delta M \quad (3.13)$$

La variación de  $K$  para dos elementos con una diferencia en masa  $\Delta M$ , es la que determinará la  $\Delta E$ , y por lo tanto de ella dependerá que puedan distinguirse o no esos elementos. En la figura 3.10 se muestra la variación de  $K$  frente a  $Z$  para tres proyectiles diferentes.



**Figura 3.10-** Factor cinemático frente a  $M$  para tres haces incidentes diferentes: protones, partículas alfa y núcleos de  $^7\text{Li}$ .

Como puede verse en la figura anterior, la variación de  $K$  con  $M$  es mucho más acentuada para masas bajas, por lo que la resolución para elementos ligeros será mayor que para elementos pesados. En cualquier caso hay una limitación experimental, ya que el sistema de detección tendrá asociada una resolución en energía finita y distinta de cero: si  $\Delta E$  es menor que este límite las dos masas no podrán resolverse. Para aumentar la resolución en masa se puede, además de situar el detector en ángulos próximos a  $180^\circ$ , aumentar la energía del ion incidente o utilizar un proyectil más pesado (ver figura 3.10).

De las ecuaciones de conservación que rigen este proceso se deriva un hecho importante, los iones incidentes que chocan con átomos de masa igual o menor que la suya no pueden experimentar dispersiones en ángulo mayores de  $90^\circ$ , es decir, no pueden ser retrodispersados.

Para determinar la estequiometría de la muestra hay que contar el número de iones retrodispersados para cada elemento y tener en cuenta la sección eficaz de dispersión para cada uno de ellos. La sección eficaz de una interacción puramente coulombiana entre dos cuerpos en el sistema de referencia del laboratorio es la conocida fórmula de Rutherford [22] que puede transformarse en una ecuación más simple si se desarrolla bajo la hipótesis de  $m \gg M$ , obteniéndose:

$$\sigma(\theta) \cong \left( \frac{zZ e^2}{4E} \right)^2 \left[ \sin^{-4}(\theta/2) - 2 \left( \frac{m}{M} \right)^2 \right] \quad (3.14)$$

Como se ve en la fórmula anterior, el número de iones retrodispersados es proporcional al cuadrado del número atómico de los elementos que constituyen el blanco (RBS es más sensible a elementos pesados) e inversamente proporcional al cuadrado de la energía de las partículas incidente. También es proporcional al cuadrado del  $Z$  del proyectil, por lo que el rendimiento obtenido con una haz de partículas alfa será 4 veces mayor que el alcanzado con un haz de protones. Con la expresión anterior se pueden calcular las secciones eficaces de Rutherford que se emplean normalmente en RBS, pero las secciones eficaces medidas experimentalmente no obedecen a esa ecuación en todo el rango de energías del haz incidente. Hay desviaciones de  $\sigma(\theta)$  respecto a la sección eficaz de Rutherford a bajas energías debido al efecto de apantallamiento de los electrones del blanco: en esos casos hay que utilizar un potencial distinto al puramente coulombiano, éste podría ser un potencial de Born, o de Born-Mayer o de Firsov. El mismo efecto que el descrito para energías bajas se produce para ángulos de dispersión próximos a  $0^\circ$ . Por otro lado, también se producen desviaciones de la sección eficaz a altas energías que en este caso son debidas a las fuerzas nucleares de corto alcance. Como se ha dicho anteriormente, el rendimiento para elementos ligeros es menor que la de elementos de  $Z$  alta, por eso, cuando la concentración de éstos es baja se recurre a esta desviación de  $\sigma(\theta)$  a altas energías y se aprovecha los grandes incrementos que se producen en  $\sigma(\theta)$  por la presencia de resonancias.

En el caso de muestras gruesas, hay que tener en cuenta la pérdida de energía de los proyectiles a la entrada y la salida de la muestra a la hora de cuantificar en profundidad, o lo que es lo mismo, para determinar perfiles de concentración. Además, la sección eficaz de dispersión depende de la energía de los iones incidentes de la forma  $(E)^{-2}$ , de manera que a más profundidad en la muestra, cuando los iones tienen menos energía, la probabilidad de dispersión aumenta, y esto también ha de ser considerado en la cuantificación. Si  $\Delta E_{in}$  y  $\Delta E_{sal}$  son las pérdidas de energía que sufren los iones retrodispersados en la muestra a una profundidad  $z$ , y  $\theta$  es el ángulo de retrodispersión, la energía del ión retrodisperso es:

$$E_m = K(\theta) (E_0 - \Delta E_{in}) - \Delta E_{sal} \quad (3.15)$$

donde  $K(\theta)$  es el factor cinemático dado por la ecuación 3.7 y  $E_0$  la energía inicial del ion. El espectro de energías  $E_m$  puede ser convertido en un espectro de composición en profundidad para



cada elemento, utilizando las energías perdidas en una muestra y los distintos factores cinemáticos para los diferentes elementos presentes en ella.

La composición elemental, la estequiometría y las variaciones de la composición en profundidad se determinan mediante el uso de programas de simulación de espectros de retrodispersión, como el SIMNRA [23]. Aunque como se dijo antes la mejor resolución másica sea mejor para ángulo de detección cercanos a  $180^\circ$ , a veces, cuando se lo que se quiere optimizar es la resolución en profundidad se utilizan ángulo de análisis cercanos a  $90^\circ$ , porque en esta geometría se maximiza la trayectoria de salida y por lo tanto  $\Delta E_{sal}$  es más significativo.

El último proceso físico sobre el que se fundamenta la espectrometría de retrodispersión es la dispersión en energía del haz. En este caso, este fenómeno supone una limitación de la técnica, ya que condiciona la resolución másica y en profundidad que se puede alcanzar. El motivo para esto es que cuando un haz de partículas de energía inicial  $E$  interacciona con un material, a cierta profundidad deja de ser monoenergético, de manera que el cociente  $E_f/E_0$  y por tanto la identificación del núcleo  $M$  con el que interacciona queda con cierto grado de incertidumbre. De ahí, que resulte conveniente tener información cuantitativa acerca de la magnitud de la dispersión en energía del haz para una combinación determinada de naturaleza y energía del proyectil, composición y espesor del blanco.

La densidad superficial  $(Nt)_i$  en átomos por unidad de área puede calcularse para los  $i$  constituyentes de un material conociendo el ángulo sólido del detector,  $\Omega$ , el número de cuentas de la señal correspondiente  $A_i$ , para una carga de iones acumulada,  $Q$ , y la sección eficaz medida o calculada  $\sigma_i(E, \theta)$ , mediante la siguiente expresión, donde  $\theta_1$  es el ángulo de incidencia del haz respecto de la normal a la superficie de la muestra,  $N_i$  la densidad atómica (átomos por unidad de volumen) de cada elemento y  $t$  es el espesor físico:

$$(Nt)_i = \frac{A_i \cos \theta_1}{Q \Omega \sigma_i(E, \theta)} \quad (3.16)$$

Haciendo uso de esta relación podemos conocer las relaciones estequiométricas. Por ejemplo, en el caso más simple de una supuesta lámina de composición  $A_m B_n$  sería:

$$\frac{n}{m} = \frac{N_B}{N_A} = \frac{A_B \sigma_A(E, \theta)}{A_A \sigma_B(E, \theta)} \quad (3.17)$$

y de esta forma se evita la incertidumbre procedente de las medidas de la carga y el ángulo sólido.

La combinación de las dos técnicas de haces de iones descritas (PIXE y RBS) es un recurso muy útil ya que la información complementaria que aportan ayuda a realizar una caracterización muy completa de las muestras objeto de estudio en este trabajo, como se verá más adelante. Además, mediante RBS se puede determinar la concentración de elementos ligeros, algunos de los cuales no pueden analizarse mediante PIXE, como el oxígeno o el carbono, que forman parte de la matriz en la que se encuentran el Pu y el U en las partículas calientes que analizaremos.

### 3.4- INSTRUMENTACIÓN

La aplicación de las técnicas de iones descritas en este capítulo requiere del uso de aceleradores de partículas, ya que la energía de las partículas empleadas debe ser del orden de los MeV. En concreto se han utilizado dos aceleradores de los ubicados en el Centro Nacional de Aceleradores (CNA) para ello, un acelerador electrostático tándem tipo pelletron que proporciona protones hasta de 6 MeV (además de otros iones de diferentes energías) y un ciclotrón que acelera protones de 18 MeV (además de deuterio de 9 MeV).

Movidos por el avance en física nuclear, a partir de 1930 se comenzaron a construir los primeros aceleradores, todos basados en el uso de campos eléctricos para acelerar partículas cargadas, cambiando de unos a otros la forma en la que se aplican dichos campos. Los primeros pasos en la construcción de aceleradores electrostáticos los dieron Cockroft y Walton en 1932, que hicieron un prototipo con el que consiguieron un potencial máximo de aceleración de 800kV. En 1935, Van de Graaff, ideó otro tipo de acelerador electrostático, en el que el potencial del terminal se generaba de diferente manera. Estos aceleradores, llamados Van de Graff, fueron los precursores de los aceleradores tipo tándem, seguramente los más utilizados actualmente en los laboratorios de física para el estudio de materiales. Estos aceleradores electrostáticos proporcionan un voltaje muy estable, lo que da lugar a haces de energías bien definidas que pueden modificarse con facilidad.

Aunque haya diferencias entre el tipo de acelerador empleado, y la configuración de las distintas líneas utilizadas, puede resumirse el proceso, para todos los casos, como sigue: los iones se producen en una fuente y se aceleran hasta la energía deseada en el acelerador correspondiente, mediante analizadores magnéticos se seleccionan los iones deseados y se conduce el haz mediante un sistema de transporte formado por colimadores, cuadrupolos, deflectores, monitores de posición y de perfil de haz y cajas de Faraday. Por último, cuando el haz incide sobre la muestra e interacciona con los átomos del blanco se producen distintas señales de las cuales, las que son de interés en cada experimento (partículas o fotones en este caso) se recogen por los detectores adecuados para su posterior procesamiento.

#### 3.4.1 ACELERADOR TANDEM DE 3 MV

En el Centro Nacional de Aceleradores [24,25] se dispone de un acelerador electrostático de partículas tandem tipo Pelletron de 3 MV, modelo 9SDH-2 que fue fabricado por la empresa norteamericana *National Electrostatic Corporation* (NEC) y de tres fuentes de iones negativos (Figura 3.11), una de radiofrecuencia (ALPHATROSS), otra de pulverización con Cs o “sputtering” (SNICS) y por último una fuente denominada de “cátodo caliente” (DUOPLASMATRON). Las fuentes de iones son importantes porque las características que tenga el haz en su formación (intensidad, dispersión en energía, área de emisión, etc.) influirán en el tamaño mínimo de focalización que éste tenga al final de su recorrido.

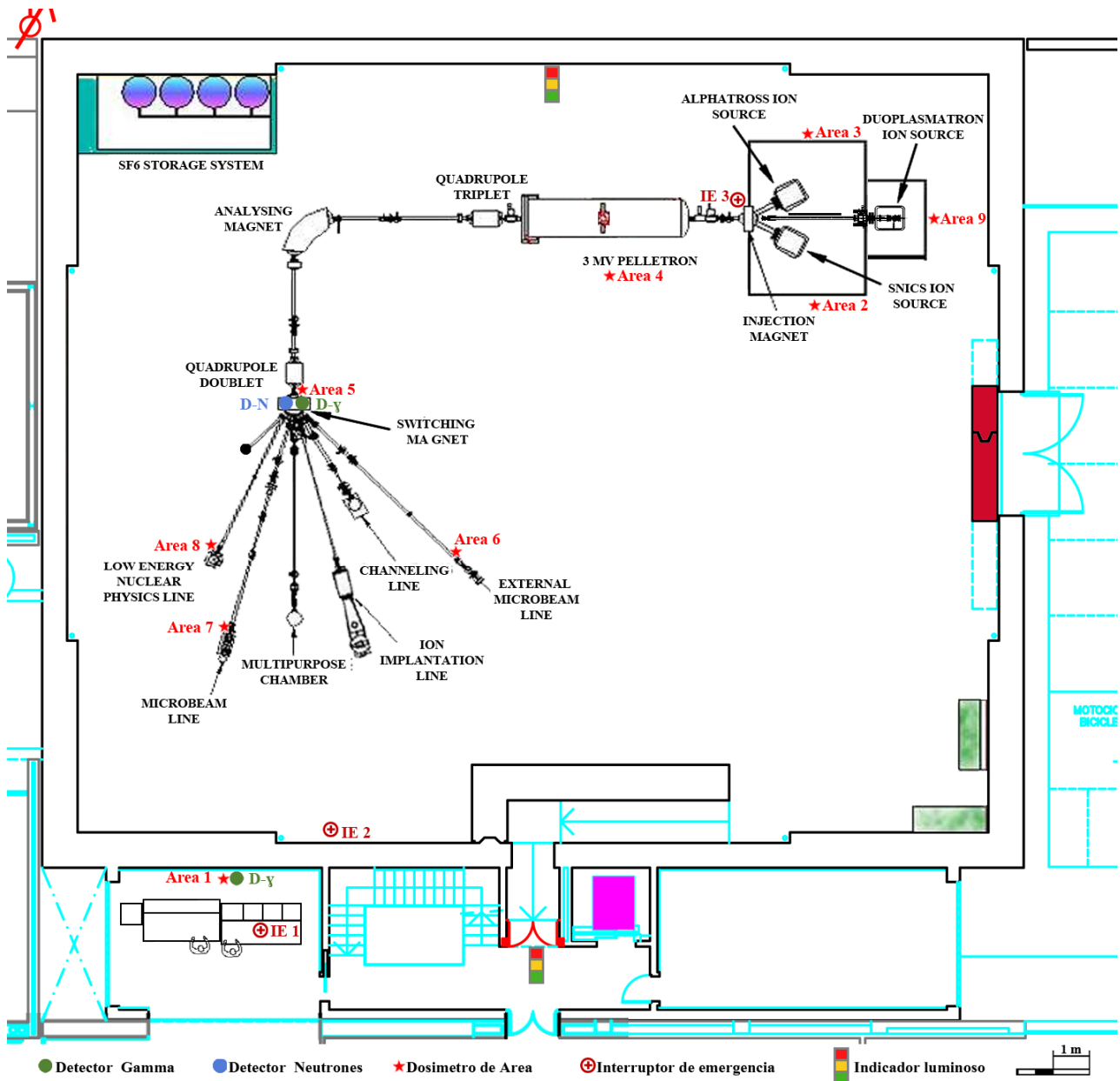


Figura 3.11- Esquema del acelerador tandem y de las líneas actualmente disponibles.

Después de ser extraídos los iones negativos de la fuente, se inyectan en el sistema de aceleración. Las partículas se aceleran por la existencia de un campo eléctrico constante que es generado por un electrodo de alto voltaje al que se denomina terminal, que se encuentra cargado con un voltaje positivo del orden de los megavoltios. En este caso la tensión máxima del terminal es de 3 MV. Este alto voltaje se produce por el transporte de carga mediante unas cadenas de cilindros metálicos unidos con material aislante y que se cargan por inducción. El terminal está situado en el centro de un tanque presurizado relleno de un gas dieléctrico, hexafluoruro de azufre,  $\text{SF}_6$ , que sirve para mantener el aislamiento eléctrico del sistema. Además, el acelerador cuenta con un tubo acelerador hecho de anillos concéntricos aislantes y conductores colocados de forma alternada para mantener el campo eléctrico constante.

En un acelerador tandem su doble etapa de aceleración es la característica principal. Los iones negativos se aceleran desde un potencial muy bajo (potencial de inyección  $\sim 70\text{kV}$ ) hasta el

potencial de positivo del terminal de varios MV. Una vez en el terminal se produce su conversión a iones positivos mediante el sistema de intercambio de carga en el “stripper”, que en este caso se trata de N<sub>2</sub>, y una vez perdidos los electrones salen expulsados del terminal por la propia repulsión de cargas, hacia la salida del acelerador que se encuentra a potencial cero. Por tanto, se utiliza dos veces el potencial del terminal para la aceleración y la energía final del ion viene dada por:

$$E = eV_i + (q + 1) eV_T \quad (3.18)$$

donde E está expresada en MeV, V<sub>i</sub> y V<sub>T</sub> son los voltaje de inyección y del terminal, respectivamente, en MV, y q es el estado de carga de los iones positivos que son acelerados desde el terminal hacia el blanco a analizar.

Una vez los iones han salido del acelerador puede haber posibles especies iónicas distintas de la deseada, por ejemplo, el mismo elemento en otros estados de carga, partículas del gas residual o de los propios componentes de la fuente, etc.). Para eliminar estas interferencias y garantizar lo máximo posible la pureza isotópica y monoenergética, necesaria para un correcto experimento de caracterización y modificación de materiales, se hace pasar el haz por un imán analizador situado a 90°. Después de este imán, el haz puede pasar directamente a una de las líneas usadas en esta investigación, la línea de 0°, o puede ser desviado por un imán selector a otra de las cinco líneas disponibles a ±15°, ±30°, +45°. A lo largo de todo el trayecto del haz se encuentran repartidos elementos para darle forma y focalizarlo (lentes electromagnéticas, cuadrupolos), colimarlos o diagnosticarlos (cajas de Faraday, monitores de perfil de haz-PBM-, etc.), así como dispositivos de vacío para hacer posible su paso por todo el sistema, evitando al máximo las colisiones de las partículas durante su recorrido, que hagan que éstas se pierdan o que se produzcan dispersiones en energía o espacial.

Las líneas utilizadas en esta investigación son la de 0 ° y la de -15°, en las que sitúan la cámara universal y la cámara de la microsonda de vacío respectivamente. A continuación se describen brevemente.

### **Cámara Universal**

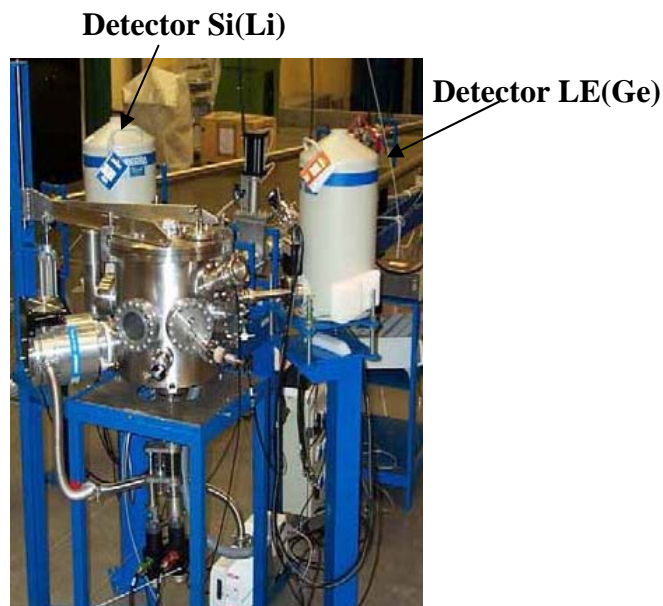
Esta es una cámara multipropósito. Su finalidad es la de poder realizar en ella una gran variedad de técnicas de forma simultánea, figura 3.12. En su interior hay ubicados tres detectores de partículas; son detectores de silicio de barrera de superficie (SSB, Silicon Surface Barrier) o tipo PIPS (Pasivated Implanted Planar Silicon)<sup>4</sup>, dos de ellos pueden moverse desde el exterior. Con la detección de partículas se pueden llevar a cabo experimentos de RBS, análisis mediante reacciones nucleares (NRA, Nuclear Reaction Analysis) o análisis mediante la detección de partículas dispersadas elásticamente (ERDA, Elastic Recoil Detection Analysis). También se encuentran alojados dos detectores de rayos X y se puede adaptar con facilidad un detector de

<sup>4</sup> Un resumen de las características de este tipo de detectores puede encontrarse en el siguiente capítulo en el apartado de espectrometría alfa.

rayos gamma de germanio hiperpuro (HPGe). Con este alto número de detectores se consigue información de un conjunto amplio de técnicas en una sola medida. De esta cámara sólo se presentarán resultados de detección de rayos X, por eso se describen las características exclusivamente de estos detectores. Los detectores empleados son:

- Si(Li): cristal de 5 mm de espesor, 30 mm<sup>2</sup> de área activa, ventana de Be de 8 µm y resolución de 150 eV para la emisión K $\alpha$  del Mn, 5.9 keV.
- LEGe: cristal de 5 mm de espesor, 50 mm<sup>2</sup> de área activa, ventana de Be de 25 µm y resolución de 150 eV para la emisión K $\alpha$  del Mn, 5.9 keV.

En el interior de esta cámara hay un cañón de electrones que permite neutralizar la carga positiva acumulada en las muestras aislantes. Además, la posibilidad de introducir simultáneamente un gran número de muestras, gracias al amplio portamuestras del que dispone y de poder cambiar de muestra con un sistema motorizado de movimiento en dos direcciones, junto con un movimiento angular manual, hace que no haya que interrumpir frecuentemente el vacío, por lo que le confiere cierta rapidez a las medidas. Antes de la entrada a la cámara hay instalado un sistema de colimación que permite que el haz llegue al área de irradiación muy bien definido y con distintos tamaños (0.5, 1 y 3 mm), y la carga puede integrarse directamente en el portamuestras. Para esto último el portamuestras está aislado y además conectado a un dispositivo que permite polarizarlo con diferentes voltajes, asegurando de esta manera que se están recogiendo todos los electrones secundarios y que por lo tanto la medida de la carga acumulada es correcta.



**Figura 3.12-** Exterior de la cámara universal.

### **Sistemas de adquisición de datos**

Los experimentos de PIXE realizados en esta cámara se han llevado a cabo con una cadena electrónica como la que aparece en la figura 3.13.

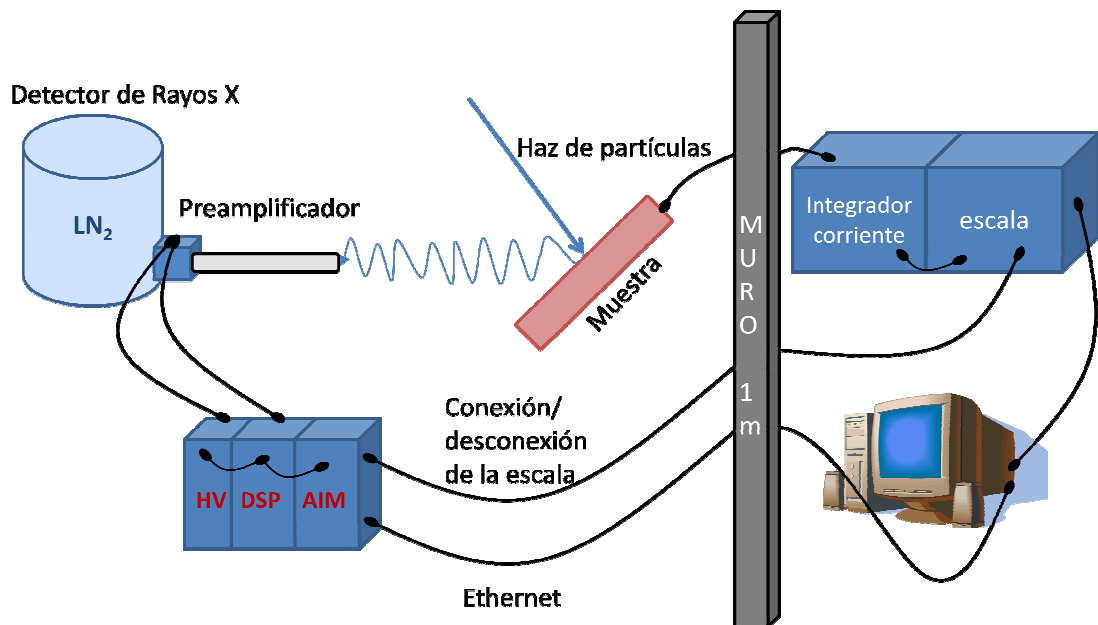


Figura 3.13- Esquema de la cadena electrónica de adquisición de datos usada en la cámara universal.

La adquisición de datos se realiza en torno al módulo AIM (*Acquisition Interface Module*), modelo 556 de Canberra. Este AIM es básicamente un analizador multicanal (MCA) que incluye dos puertos ADC de alta velocidad, una salida para el control de otros instrumentos programables (ICB, *Instrument Control Bus*) y una interfaz de red Ethernet. Gracias a esta interfaz es posible conectar varios AIM entre sí, así como adquirir y visualizar datos, y controlar la electrónica desde cualquier ordenador conectado a la red mediante el software Genie-2000. La señal procedente del detector es tratada mediante el procesador de señales digitales programable (DSP, *Digital Signal Processing*) modelo 9660 de Canberra, controlado por el AIM. La señal del detector es digitalizada inmediatamente después del preamplificador. Los datos digitalizados son filtrados y procesados usando algoritmos de procesamiento digital y finalmente enviados al AIM. Con el DSP se siguen necesitando un preamplificador analógico, pero presenta ventajas frente a las cadenas electrónicas convencionales. Por un lado, se pueden manejar altas tasa de recuento sin que empeore la resolución respecto a la que se obtiene a bajas tasa de recuento. Y por otro lado, con el DSP la estabilidad del sistema es mayor porque la digitalización de la señal se produce antes en la cadena electrónica. Para polarizar los detectores se han utilizado fuentes de tensión de Canberra (modelo 9645). Y por último, se ha medido la carga con un integrador de corriente (modelo 439 de Ortec) y mediante un contador se controla el encendido y al apagado del AIM, lo que implica controlar la adquisición simultánea de los 2 detectores de rayos X.

### Microsonda de partículas

Para analizar las partículas micrométricas ha sido necesario el uso de la microsonda nuclear, ya que el menor diámetro de haz disponible en la cámara universal es de 0.5 mm, y los tamaños de estas muestras es de decenas de  $\mu m$ . En la figura 3.14 puede verse el esquema de la microsonda de la compañía Oxford Microbeam Lt. (OM) que hay instalada en el CNA.

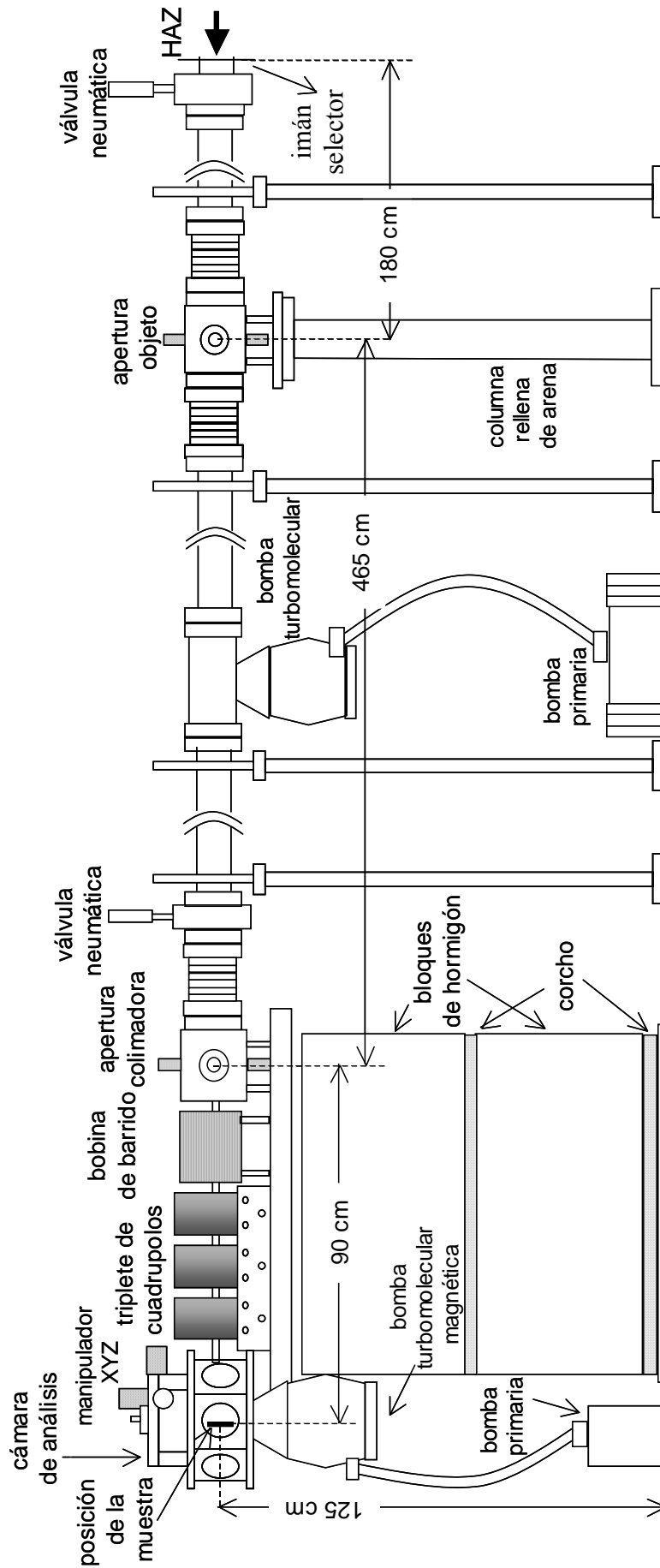


Figura 3.14.- Esquema de la microsonda nuclear del CNA (esquema: M.Á. Ontalba).

Para reducir el tamaño del haz se podría pensar en el uso de colimadores, pero en este caso, al tratarse de haces de micras de diámetro, habría dos inconvenientes importantes: a) la reducción en la intensidad del haz sería tan significativa que las tasas de recuento caerían mucho, b) aparecería un halo que empeoraría la resolución espacial del sistema debido a la gran dispersión del haz

Por esto, es necesaria una microsonda basada en el uso de lentes magnéticas. Al igual que en un sistema óptico, se obtiene una imagen (que se coloca sobre la muestra) de un objeto (colimador objeto que se utiliza para reducir el tamaño del haz). El factor de reducción que puede alcanzarse está relacionado con las diferencias entre las distancias que hay entre la imagen y las lentes focalizadoras (distancia imagen) y entre éstas y la apertura objeto (distancia objeto). Cuanto mayor sea esta última distancia respecto de la primera menor será el tamaño final de la imagen. La microsonda aquí descrita tiene un sistema de focalización formado por tres lentes cuadrupolares tipo magnético. Cada lente cuadrupolar magnética descansa sobre un conjunto de cinco tornillos micrométricos, cuatro para su desplazamiento vertical y horizontal y uno para el movimiento rotacional, de forma que quedan asegurados movimientos de  $5\text{ }\mu\text{m}$  y  $50\text{ }\mu\text{rad}$  respectivamente, para el proceso de alineamiento. Este sistema produce un factor de reducción de la imagen diferente en el plano vertical y horizontal, pero diferentes intensidades en las alimentaciones de estos cuadrupolos o una forma rectangular para la apertura objeto producen la forma cuadrada.



**Figura 3.15.- Triplete de cuadrupolos magnéticos de OM descansando sobre tornillos micrométricos para su preciso alineamiento con el eje del haz de partículas.**

El sistema de colimación instalado es un conjunto de 4 cilindros de acero inoxidable con tornillos micrométricos que permiten definir aperturas de una precisión de  $1\text{ }\mu\text{m}$ .

En resumen, en la eficiencia de una microsonda interviene:

- (1) Tener una fuente capaz de suministrar un haz de alto brillo, para compensar las pérdidas que puedan producirse en las aperturas durante el transporte del haz hasta la muestra. La última fuente adquirida por el CNA, la fuente Duplasmatron, tiene esta cualidad como una de las principales características. En cualquier caso, que el acelerador sea tipo tandem ya introduce una degradación del brillo del haz por la interacción del haz con las



moléculas del stripper, aunque se ha demostrado que a pesar de esta limitación con este tipo de aceleradores puede alcanzarse una resolución espacial de menos de  $0.5 \mu\text{m}$ .

- (2) La estabilidad del terminal influirá en la aparición o no de aberraciones cromáticas, por eso es importante usar un acelerador que sea muy estable en este sentido, y los aceleradores electrostáticos tipo Pelletron lo son.
- (3) También es importante que el sistema de focalización produzca pocas aberraciones y un buen factor de reducción de imagen.
- (4) Es necesario las dispersiones energética y espacial por lo que hace falta un buen vacío. Es imprescindible además que los soportes absorban adecuadamente las vibraciones y que el equipo de vacío no las introduzca, por eso la bomba turbomolecular de la cámara de análisis de esta instalación es de levitación magnética.
- (5) Además, los detectores que deben usarse son los de ángulo sólido grande, ya que las intensidades de haz típicas son de  $100 \text{ pA}$ - $1 \text{ nA}$ , y por lo tanto las tasas de recuento son bajas. En concreto, en la cámara de esta microsonda del CNA (figura 3.15) se han utilizado: a) detector Si(Li) de Gresham de  $80 \text{ mm}^2$  de área activa, de  $8 \mu\text{m}$  de ventana de Be y de  $145 \text{ eV}$  de resolución situado a  $135^\circ$ , para el estudio de las líneas L del U y el Pu, b) detector LE(Ge) de Canberra de  $50 \text{ mm}^2$  de área activa, de  $25 \mu\text{m}$  de ventana de Be y de  $150 \text{ eV}$  de resolución situado a  $90^\circ$ , para el estudio de las líneas K del U y el Pu y, c) un detector de silicio para RBS de Ametek (Bu-CAM-300) de  $300 \text{ mm}^2$  de tamaño y  $15 \text{ keV}$  de resolución para partículas alfa, a  $143^\circ$  en geometría Cornell.

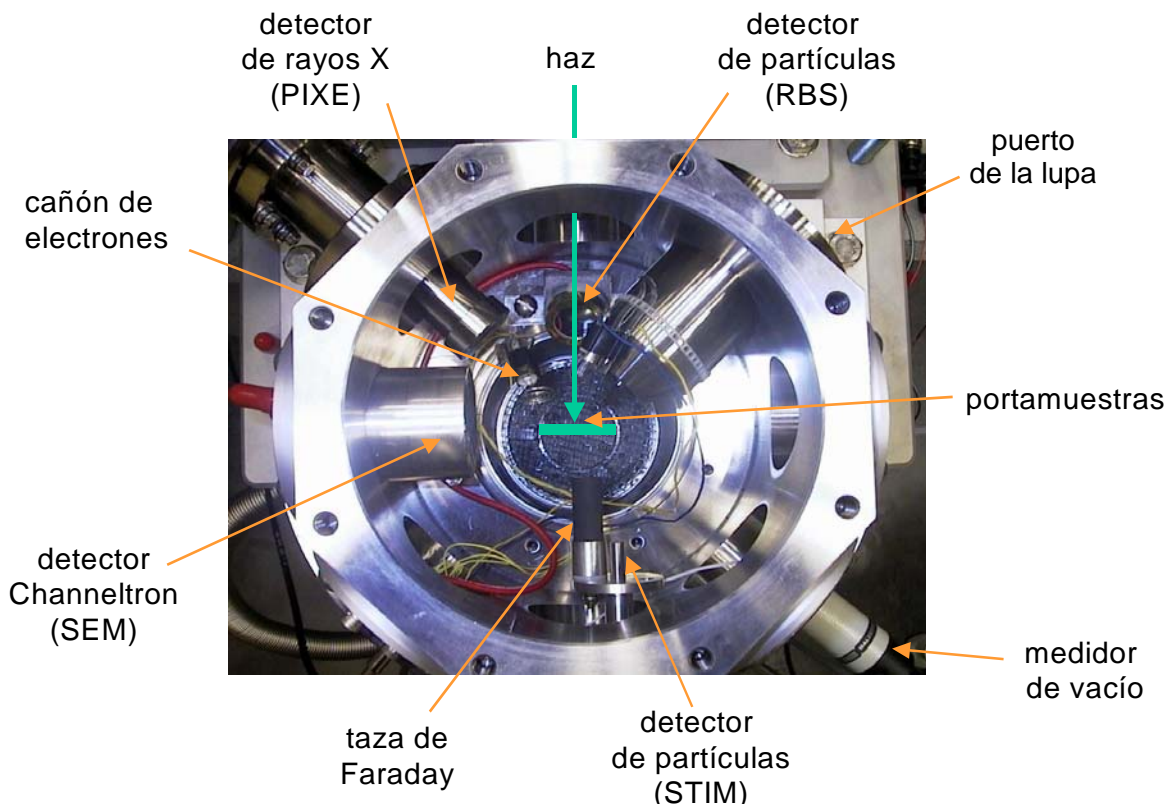


Figura 3.16.- Vista del interior de la cámara de la microsonda del CNA.

## Sistemas de barrido

El barrido del microhaz sobre una determinada región de la muestra se lleva a cabo mediante el uso de un sistema de barrido magnético. Las bobinas de barrido magnéticas consisten en un núcleo de ferrita ensamblado en un módulo compacto que se monta alrededor de la línea, fuera del vacío. El sistema permite la definición de varios tamaños de barrido de hasta  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  (figura 3.17), dependiendo de la energía, la masa y el estado de carga del ion, y deberá estar sincronizado con el sistema de adquisición.

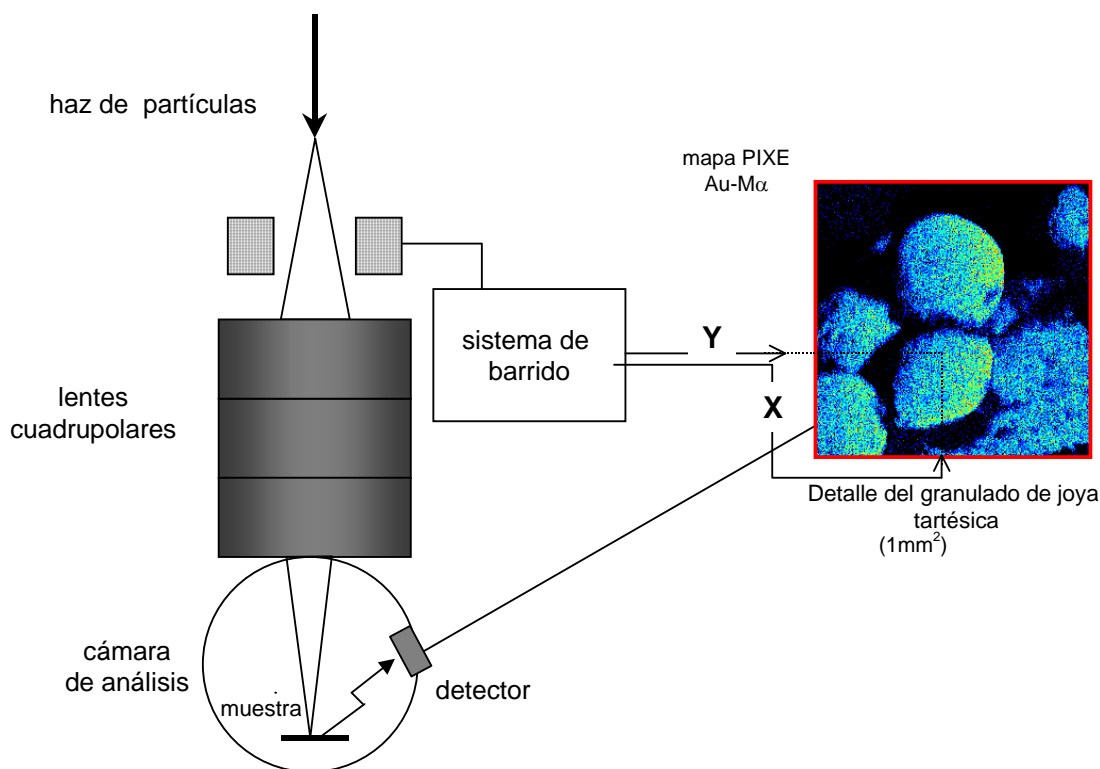


Fig. 3.17- Esquema del funcionamiento del sistema de barrido de una microsonda y sincronización con el sistema de adquisición (Esquema: M. Á. Ontalba).

## Sistemas de adquisición de datos

La cadena electrónica asociada al detector LEGe es la convencional, esto es, la formada por un preamplificador, un amplificador, y un convertidor analógico-digital que llevará la señal detectada a un sistema multicanal de adquisición de datos<sup>5</sup>. Todos los detectores forman parte de un sistema de adquisición más amplio que también recoge la información referente a las posiciones, es decir, unifica los datos de los pulsos de voltaje en los detectores con los voltajes de los barridos en x y en y. El detector Si(Li) está conectado a un módulo que hace un primer procesamiento de la señal y ésta la envía directamente para un ADC conectado también al sistema de barrido y de ahí al multicanal que ya es parte del programa OM-DAQ utilizado. El detector de partículas está conectado a un preamplificador, después a un amplificador y éste al

<sup>5</sup> Una breve descripción de la función de cada uno de estos dispositivos aparece en el Capítulo 4.

mismo ADC que ya forma parte del sistema de adquisición que integra también el barrido. Este programa, desarrollado por la compañía Oxford Microbeam Ltd., guarda en un fichero “buffer” cada evento describiéndolo con tres parámetros: la energía, y las dos coordenadas espaciales (X,Y) de cada punto emisor. De esta manera es posible la construcción de las distribuciones elementales (mapas?, además de los espectros. Sobre los mapas es posible hacer análisis puntuales y barridos de áreas. Esta herramienta ha sido fundamental en el estudio de partículas micrométricas debido a la gran dificultad que supone saber su posición con exactitud para posicionar el haz.

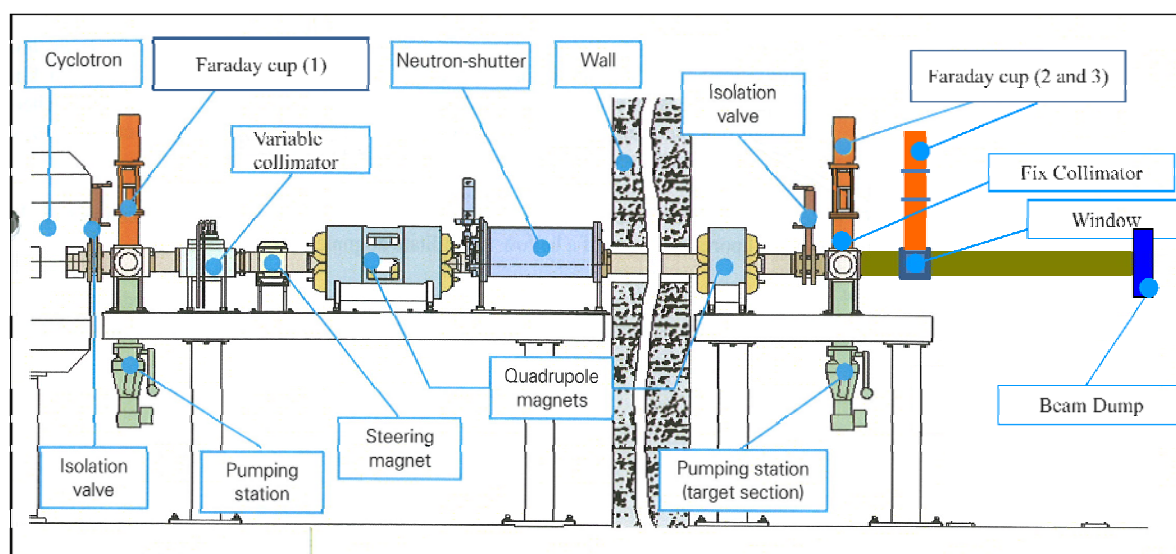
### 3.4.2 CICLOTRÓN

El ciclotrón que está instalado en el CNA es de la empresa belga IBA (*Ion Beam Applications*), modelo cyclone 18/9 HOV. Este acelerador cuenta con dos fuentes de iones, una de protones y una de deuterones, siendo las energías con las que sale el haz de 18 MeV y 9 MeV respectivamente (figura 3.18). Las fuentes son de iones negativos y son de cátodo frío tipo PIG (*Penning Ion Gauge*). Éstas consisten en dos cátodos que cierran un ánodo cilíndrico en el que hay confinado un plasma, que se genera por la formación de un arco eléctrico que atraviesa el gas que ocupa el volumen dentro del ánodo. Los electrones generados en el plasma están obligados a oscilar entre los cátodos por la existencia de un campo magnético a lo largo del eje del ánodo. Las colisiones de las moléculas del gas contra los cátodos hacen que éstos se calienten, produciéndose electrones por lo tanto a través de dos procesos, por termoemisión y por bombardeo iónico. Existen dentro del plasma tres especies, iones negativos, positivos o átomos neutros, y se extraen los negativos a través de una apertura aplicando una diferencia de potencial entre la columna de plasma y esta rejilla de salida.



Figura. 3.18- Acelerador ciclotrón del CNA.

Una vez que el haz de iones negativos ha alcanzado la energía deseada, esto es en la última vuelta dentro del ciclotrón, las partículas atraviesan un stripper, que en este caso es una lámina de carbono, que cambia el signo de los iones y por lo tanto hace que cambien su trayectoria, saliendo por lo tanto del ciclotrón. Este acelerador tiene 8 puertos de salida, uno de los cuales tiene acoplada una línea externa, que puede apreciarse en la Figura 3.18. Las otras siete ventanas de salida actualmente están dedicadas a la producción e investigación de radiofármacos de uso en la tomografía de emisión de positrones. La línea externa o línea de experimentación transporta el haz desde el ciclotrón hasta un búnker aledaño blindado con un muro de dos metros de ancho de hormigón, y está dedicada a la caracterización e irradiación de materiales. Se han realizado trabajos previos en esta línea utilizando una cámara de reacción que forma parte de una línea de vacío móvil, que se comparte con el acelerador tandem descrito en el apartado anterior. En la actualidad se dispone de una línea externa en aire. Ésta ha sido recientemente diseñada e instalada en el CNA. Los distintos componentes de la línea pueden apreciarse en la figura 3.19, dicha figura es una modificación de la línea general que aparece en el manual de IBA de la línea externa.



**Figura. 3.19- Línea externa del ciclotrón del CNA.**

Como puede apreciarse en el esquema anterior a lo largo de la línea hay una serie de elementos que sirven para controlar el tamaño y la forma del haz. En concreto hay un triplete de cuadrupolos magnéticos para focalizar el haz, un par de dipolos magnéticos, cada uno actuando en una dirección, para mover los iones en los dos planos perpendiculares a la dirección de incidencia, y colimadores fijos y variables. Para medir la intensidad hay repartidas tres cámaras de Faraday de carbono, dos automáticas (las número 1 y 3) y una manual (la número 2). Para los experimentos de caracterización de partículas calientes se ha transformado una de estas cámaras de Faraday en un colimador, con un tamaño de 2 mm de diámetro. Que el haz se haya reducido frenándolo sobre carbono y lejos de la muestra es fundamental para no tener un fondo muy alto

en los espectros. Más detalles del montaje experimental utilizado en estas medidas se darán en el capítulo de resultados correspondiente. Además la línea tiene un sistema de vacío independiente del propio del ciclotrón. Hay dos válvulas para aislar unas partes de otras de la línea, lo que es muy útil a la hora de cambiar un dispositivo o realizar algún mantenimiento de una parte. Además, la válvula más próxima al ciclotrón es una válvula rápida que tiene un enclavamiento de seguridad que en caso de perder el vacío en la línea evita que se ventee el ciclotrón. Esto es muy importante porque en el caso de que entre aire en el ciclotrón habría que abrirlo necesariamente para cambiar los strippers, que se romperían con toda seguridad, lo que implicaría suspender el uso del ciclotrón durante varios días. En la línea también hay instalado un obturador de neutrones, que además de ser una medida de seguridad, hace posible trabajar en la sala de la línea de experimentación cuando el ciclotrón está funcionando con otra de las 7 salidas seleccionadas. La salida del haz al aire se hace a través de una fina ventana que puede ser de diversos materiales. Las medidas que se recogen en este trabajo están realizadas con una ventana de kapton de 50  $\mu\text{m}$ . La interacción del haz con el kapton no genera mucho fondo y aunque su tiempo de vida es limitado, las intensidades utilizadas para hacer PIXE a altas energías son tan bajas ( $\sim\text{pA}$ ) y tan cortas que aún no ha habido que reemplazarla. El diseño del reductor y de la “nariz” de salida de la línea han sido los pasos más importantes de esa fase inicial. La sencillez y versatilidad de la línea son también de gran interés para poder adaptarla no sólo a experimentos de caracterización de materiales, sino a ensayos de otro tipo como de irradiación de materiales.

La principal ventaja que supone trabajar en aire respecto a trabajar en vacío para los experimentos de PIXE, es que el fondo de radiación disminuye en al menos un orden de magnitud, esto es debido al menor número de rayos gamma que alcanzan el detector, que en el caso de trabajar en vacío se retrodispersan al chocar con las paredes de la cámara aumentando el número de estos que contribuyen al fondo. Además, para cambiar la muestra no es necesario romper el vacío y la carga de las muestras debido a la acumulación de protones durante la medida es menor porque el aire la neutraliza, al menos parcialmente. Un inconveniente es la dispersión del haz en el aire, pero situando la muestra muy próxima a la ventada de salida este efecto es poco significativo. Por otro lado, las muestras analizadas son muy pequeñas comparadas con el tamaño del haz, por lo que los efectos de dispersión son menos acusados ya que sólo el núcleo o centro del haz incide sobre el blanco. La dispersión en energía que pueda darse en este caso por las colisiones con las moléculas de aire es muy poco importante, ya que el haz es muy energético y el recorrido en aire muy pequeño. De hecho, la pérdida de energía es de aproximadamente 200 keV y la dispersión  $\sim 50$  keV, que a efectos de variaciones en la sección eficaz es despreciable.

El detector LEGe descrito en la cámara universal del acelerador tandem se ha utilizado para recoger los rayos X en los experimentos de PIXE de alta energía y la cadena electrónica utilizada es la convencional (preamplificador, amplificador, ADC y multicanal). El acelerador se colocó a  $135^\circ$  con respecto a la dirección del haz y fue blindado con bloques de plomo para disminuir el fondo, aunque no se encontraron mejoras notables en la reducción de éste. A pesar de esto, como se ha dicho antes, el fondo el límite de detección en la región de rayos X estudiada



mejora en un orden de magnitud respecto a los hallados en otros estudios realizados en vacío. A continuación se muestra una fotografía de esta línea.



**Fig. 3.20-** Línea externa en aire preparada para realizar un experimento de PIXE.

### 3.5- BIBLIOGRAFÍA

- [1] SCOFIELD J.H. (1974), ATOM DATA NUCL DATA, 14, 121
- [2] SCOFIELD J.H. (1974), PHYS REV, A9, 1041
- [3] SCOFIELD J.H. (1974), PHYS REV, A10, 1507
- [4] HHAN M. R. , KARIMI M. D. (1980) X-RAY SPECTROM, 9, 32
- [5] VAN GRIEKEN R. E., MARKOWICZ A. A. (eds.), (1993) *Handbook of X-ray spectrometry*, Practical Spectroscopy Series. 14, Marcel Dekker, Inc.
- [6] CHEN M. H., CRISEMAN B., MARK H., (1981) PHYS REV, A24, 177
- [7] KRAUSE M. O., (1979) J PHYS CHEM REF DATA, 8, 307
- [8] BRANDT W. , LAPICKI G., (1979) PHYS REV A20, 465
- [9] BRANDT W. , LAPICKI G, (1981) PHYS REV. A23, 1717
- [10] Cohen D.D. , Harrigan M., (1985) ATOM DATA NUCL DATA, 33, 255
- [11] SHIMA K., NAKAGAWA T., UMETAMI K., MIKUMO T. (1981) *PHYS REV*, A24, 72.
- [12] ONTALBA SALAMANCA M. Á.. (2001) *Estudios Arqueométricos Mediante Técnicas Nucleares*. Tesis Doctoral.
- [13] FOLKMANN F., GAARDE C., HUUS T., KEMP K.. (1974) NUCL INSTRUM METH 116, 487-499.
- [14] JOHANSSON S.A.E., CAMPBELL J. L. (eds.), (1988) *PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis*, John Wiley&Sons, Ltd.
- [15] <http://www.pixe.physics.uoguelph.ca.gupix>
- [16] MAXWELL J.A., CAMPBELL J.L., TEESDALE W.J. (1995) NUCL INSTRUM METH B 95,407.
- [17] ORTEGA FELIU I. (2008) *Técnicas IBA aplicadas al estudio del Patrimonio Histórico y Cultural*. Tesis Doctoral.

- [18] JOHANSSON S.A.E. , JOHANSSON T.B., (1976) NUCL INSTRUM METH 137,473
- [19] AHLBERG M. S., (1977) NUCL INSTRUM METH 142, 61.
- [20] CAMPBELL J.L., TEESDALE W.J. , WANG J.-X., (1990) NUCL INSTRUM METH B 50,189.
- [21] TURKEVICH A. L. et al. (1968) in *Surveyor Project Final Report*, PartII. 32-1265, 303-387.
- [22] CHU W.K., MAYER J.W., NICOLET M. (1978), *Backscattering Spectrometry*, Academic Press.
- [23] MAYER M., (1997) *SIMNRA User's Guide* , Report IPP 9/113, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany.
- [24] RESPALDIZA M.Á., AGER F.J., BARBADILLO RANK M., GARCÍA LÓPEZ J., MADRIGAL F.J., YNSA M.D., (1998) *Proceedings of the OECD/NEA Workshop on Ion and Slow Positron Beam Utilization*. 187.
- [25] GARCÍA LÓPEZ J., AGER F.J., BARBADILLO RANK M., MADRIGAL F.J., ONTALBA SALAMANCA M.Á., RESPALDIZA M.Á., YNSA M.D. (2000) *CNA: The First accelerator-based IBA facility in Spain* NUCL INSTRUM METH B 161-163, 1137.
- [26] GRIME G.W., DAWSON M., MARSH M., MCARTHUR I.C., WATT F., (1991) NUCL INSTRUM METH B 54, 52.





## Capítulo 4:

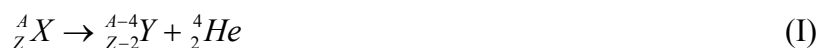
# TÉCNICAS RADIOMÉTRICAS. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

---

### 4.1- ESPECTROMETRÍA ALFA

La desintegración  $\alpha$  es característica de los radionucleidos con  $A > 150$ , siendo muy improbable para nucleidos más ligeros y fue históricamente el primer tipo de proceso radiactivo estudiado, pues los radionucleidos naturales que condujeron al descubrimiento de la radiactividad (Becquerel, 1896) eran emisores  $\alpha$ .

El proceso de desintegración alfa puede expresarse en forma general por:



donde se observa que en este tipo de reacción no hay cambio en la identidad de los nucleones, o sea, antes y después de la transición hay el mismo número de protones y de neutrones.

Los métodos de medida fueron mejorando en precisión posteriormente a estos experimentos pioneros y pusieron de manifiesto que en realidad algunos isótopos emitían partículas  $\alpha$  de diversas energías, pero siempre de valores determinados y característicos de cada radionucleido. Esto hace que el estudio de la distribución energética de las partículas alfa, esto es la espectrometría alfa, puede ser utilizado para analizar cualitativa y cuantitativamente el contenido en isótopos emisores alfa de una determinada muestra.

La detección de partículas cargadas en general (tanto partículas alfa como electrones) es hasta cierto punto más sencilla que la detección de la radiación electromagnética. Esto es porque el alcance de las partículas cargadas es tal que pierden toda su energía en el volumen activo del detector. Esto lleva a la obtención de espectros simples donde emisiones de una energía determinada dan lugar a un único pico característico, hecho que no se produce en los espectros de fotones.

La caracterización de la contaminación remanente en Palomares tras el accidente de 1966 implica una labor de investigación amplia. El uso de una gran variedad de técnicas de análisis ha

permitido obtener información que arroja datos importantes sobre la situación actual de los elementos transuránicos presentes en los suelos de este municipio.

Entre los isótopos más importantes estudiados se encuentran el  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$  y algunos isótopos de U como el  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$ , todos ellos emisores alfa. Por esta razón el uso de la espectrometría alfa ha sido una parte importante en este trabajo. El siguiente cuadro recoge las características físicas más relevantes de los isótopos anteriores: sus períodos de semidesintegración, sus intensidades y sus energías de emisión.

	$^{238}\text{Pu}$	$^{239}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}$	$^{234}\text{U}$	$^{235}\text{U}$	$^{238}\text{U}$
<b><math>T_{1/2}</math> (años)</b>	87.74	24110	6550	$2.47 \cdot 10^5$	$7.1 \cdot 10^8$	$4.51 \cdot 10^9$
<b>Energía (Intensidad)</b>	5.456 (28)	5.107 (11.5)	5.123 (24)	4.77 (72)	4.58 (8)	4.20 (75)
<b>(MeV) (%)</b>	5.499 (72)	5.145 (15.1)	5.168 (76)	4.72 (28)	4.40 (57)	4.15 (25)
		5.157 (73.3)			4.37 (18)	

**Tabla 4.1: Propiedades físicas de los emisores alfa estudiados en esta memoria** (Fuente: <http://nucleadata.nuclear.lu.se/nucleardat/toi/>).

La caracterización elemental e isotópica del Pu y del U en partículas calientes ha sido el principal objeto de estudio en esta investigación. En esta tesis los resultados de actividades de U mediante espectrometría alfa son claramente menos numerosos que los de Pu y se han obtenido siguiendo protocolos de análisis bien establecidos por otros miembros del grupo de investigación. Por esto, en este documento no se describirán el procedimiento radioquímico empleado para la determinación del U por espectrometría alfa, pudiendo consultarse en caso de interés en [1].

#### 4.1.1 DETECTORES DE SEMICONDUCTOR

Actualmente, la técnica más utilizada para medir concentraciones de isótopos de Pu e isótopos de U en muestras ambientales es la espectrometría alfa con detectores de semiconductor. Estos detectores tienen una excelente resolución, una alta eficiencia de detección, rapidez de respuesta, linealidad y bajo coste. De este grupo de detectores los más extendidos son los que se basan en una unión p-n, principalmente los denominados de implantación iónica.

En este tipo de detectores, dos semiconductores forman una unión p-n. La aplicación de un voltaje crea una zona libre de portadores de carga entre las zonas p y n, de modo que cuando una partícula alfa penetra en esta zona, va comunicando parte de su energía a electrones situados

en la banda de valencia que promocionan a la banda de conducción, generándose pues un hueco en la banda de valencia. Esto ocurre hasta que la partícula pierde toda su energía en la zona sensible del mismo. Estos portadores de carga son rápidamente colectados por los electrodos debido al campo eléctrico existente siendo la carga total generada proporcional a la energía de la partícula incidente.

Entre las ventajas principales de este tipo de detectores se encuentran:

- 1) Una buena eficiencia de detección por unidad de volumen efectivo de detector. Esto es porque la densidad del material semiconductor es tan alta que la radiación pierde toda su energía en un recorrido muy corto.
- 2) Una partícula incidente genera muchísimas más cargas elementales en un cristal de silicio o germanio que en una cámara de ionización o en un detector de centelleo. La explicación reside en la poca energía necesaria para producir un par electrón-hueco en un semiconductor, unas ocho veces menos que para ionizar un átomo de argón y hasta 200 veces menos que para liberar un fotoelectrón en el cátodo de un detector de centelleo. Esto hace que la resolución en energía sea mucho mejor.
- 3) Una resolución en tiempo muy elevada, ya que el tiempo de recolección de cargas es muy corto por la gran movilidad de los electrones y huecos y por las reducidas dimensiones del volumen efectivo del detector.

Según sea la configuración básica del detector de semiconductor para espectrometría alfa se habla de detectores de unión difusa, de barrera de superficie o de implantación iónica.

En este trabajo se ha utilizado un sistema espectrométrico alfa con detectores de semiconductor de implantación iónica para la detección de las emisiones alfa de los isótopos de plutonio y uranio y también para las medidas de RBS.

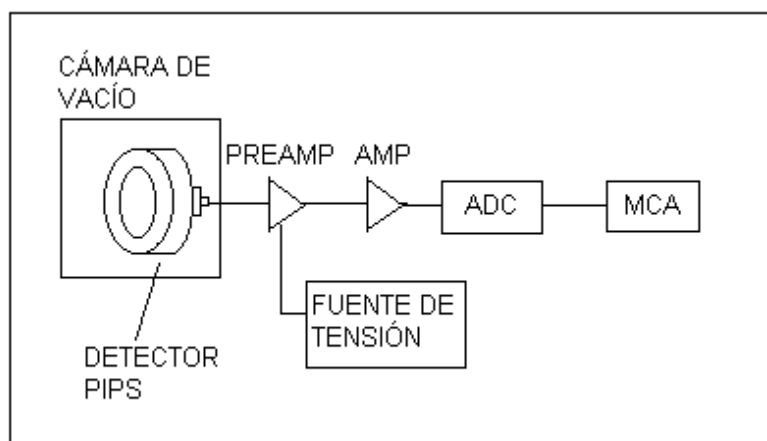
En los detectores de implantación iónica, los cristales de silicio se bombardean con iones acelerados de boro o fósforo para formar las capas p o n, consiguiéndose con ello capas muertas muy delgadas (ventanas) antes de la zona sensible del detector. A pesar de ello estos detectores son bastante estables y resistentes a condiciones ambientales desfavorables.

Dentro de este tipo de detectores se encuentran los detectores PIPS (Passivated Implanted Planar Silicon), cuyas características específicas se pueden consultar en G.F. Knoll, 1989 [2]. Con ellos se consigue una excelente resolución en energías, mínimas corrientes de pérdida y menor ruido electrónico. Además son tan resistentes que se pueden limpiar con mayor facilidad que otros tipos de detectores de semiconductor, permitiendo fácilmente la descontaminación superficial.

Como en todo sistema de espectrometría alfa, es necesario asociar al detector una cadena electrónica ya que los pulsos eléctricos que se generan como consecuencia de detección de las partículas alfa necesitan ser tratados electrónicamente puesto que su pequeño tamaño les hace

susceptibles de amortiguarse y desaparecer en un estrecho margen de tiempo. Esta cadena electrónica conectada normalmente a los detectores de semiconductor está formada por:

- Preamplificador: recoge la carga eléctrica generada en el detector tras el paso de la radiación y la transforma un pulso eléctrico.
- Fuente de tensión: se conecta al preamplificador y se utiliza para polarizar el detector.
- Amplificador: recoge el pulso generado en el preamplificador y lo amplifica además de convertirlo en una gaussiana.
- Convertidor analógico digital: como su nombre indica transforma la señal analógica procedente del amplificador en una señal digital según su amplitud, lo que permite que esta señal sea tratada por un analizador multicanal.
- Analizador multicanal (MCA): clasifica las señales digitales de entrada y les asigna distintos canales en función de sus alturas. Al final, cada canal corresponderá a un intervalo de energías determinado.
- Ordenador personal: permite analizar la información almacenada en el MCA.



**Figura 4.1:** Cadena electrónica típica de un sistema de espectrometría alfa con detectores de semiconductor PIPS.

Los espectros de partículas alfa con detectores de semiconductor se caracterizan por poseer picos con una buena resolución seguidos de una “cola” en la región de bajas energías que corresponde a las partículas alfa que han perdido parte de su energía antes de llegar al volumen activo del detector, ya sea debido a la autoabsorción, a la absorción en el aire que se encuentra entre la fuente y el detector o a la absorción en la ventana de éste. Para minimizar los efectos de autoabsorción es importante que la muestra sea lo más delgada posible. Para que la absorción en la capa de aire existente entre la muestra o fuente y el detector sea lo menor posible es necesario hacer el vacío en la cámara de detección. Con esto se contrarrestan en gran medida los efectos del pequeño poder de penetración de las partículas alfa.

A continuación se describen las características del sistema de espectrometría alfa empleado en esta tesis.

#### **4.1.2 INSTRUMENTACIÓN**

Los espectrómetros alfa utilizados en este trabajo forman parte de un sistema de espectrometría alfa fabricado por Canberra, modelo Alpha Analyst. Este equipo está preparado para alojar hasta doce unidades espectrométricas repartidas en seis módulos independientes. En este caso se han contado con cuatro módulos con dos detectores alfa cada uno, es decir, un total de ocho espectrómetros dotados de un detector PIPS cada uno. Los detectores son del modelo A450-18AM, de 450 mm<sup>2</sup> de área activa y con una resolución certificada de 18 keV para la emisión alfa de 5.486 MeV del <sup>241</sup>Am a una distancia entre la muestra y el detector de 15 mm.

Asociado a este sistema espectrométrico se dispone de una bomba de vacío cuyo objetivo es evitar la pérdida de energía de las partículas alfa emitidas por las fuentes en su camino hacia el detector. El sistema espectrométrico está diseñado de manera que el vacío puede realizarse de forma independiente en cada uno de los cuatro módulos. De la misma manera los dispositivos electrónicos para la adquisición de espectros son independientes para cada par de cámaras.

Una unidad central recibe y almacena la información de cada módulo, información que se transfiere a un ordenador personal para su estudio. El programa Alpha Analyst instalado en el ordenador permite controlar las medidas en su totalidad, desde la aplicación del vacío hasta la adquisición de espectros. Para obtener más información sobre dicho programa puede acudir a I. Vioque, 2002 [3].



**Figura 4.2:** Sistema espectrométrico Alpha-Analyst (izquierda) y detalle de una de las cámaras de vacío equipada con un detector PIPS.

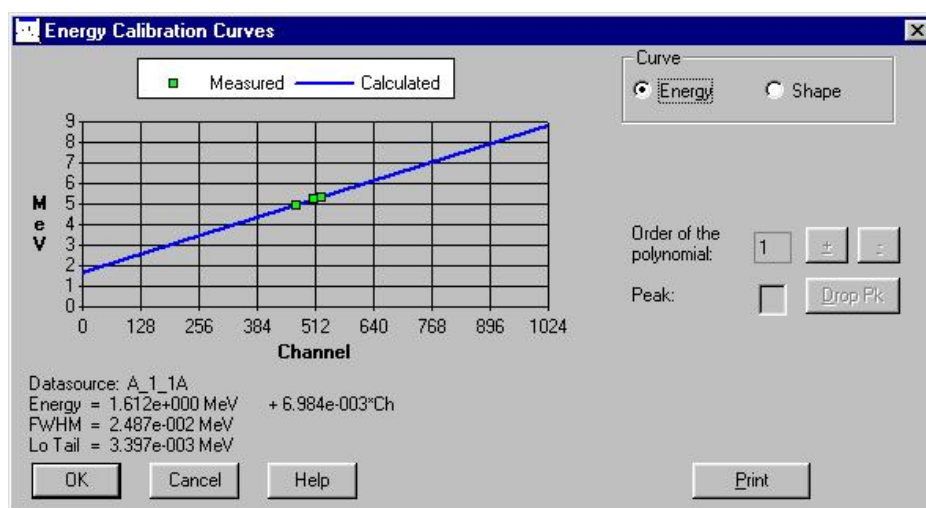
#### **4.1.3 CALIBRACIÓN DEL EQUIPO**

Mediante el análisis de los espectros adquiridos con nuestro equipo de espectrometría alfa se pretende identificar los isótopos (emisores alfa) presentes en la muestra y calcular sus

actividades. Es por ello que calibrar en energía y en eficiencia cada unidad espectrométrica es imprescindible, así como tener caracterizado el fondo de los detectores (aunque en estos sistemas el fondo es casi despreciable).

### **Calibración en energía**

Con objeto de que la muestra de calibración fuese lo más parecida a las muestras ambientales analizadas, la calibración en energía de cada una de las cámaras del sistema se realizó con una muestra electrodepositada en una plancheta de acero inoxidable de 2.5 cm de diámetro. Por otra parte, teniendo en cuenta las emisiones características de los isótopos de interés en nuestro estudio y las disoluciones patrón disponibles, se seleccionaron el siguiente conjunto de trazadores para esta calibración:  $^{239}\text{Pu}$  (5.16 MeV),  $^{242}\text{Pu}$  (4.89 MeV) y  $^{243}\text{Am}$  (5.28 MeV). Esta muestra se midió en cada una de las cámaras disponibles y los espectros obtenidos se utilizaron para calibrarlas en energía independientemente siguiendo el protocolo recogido en el programa de calibración que ofrece Alpha Analyst (figura 4.3).



**Figura 4.3:** Recta de calibración energía-canal determinada mediante el programa Alpha Analyst para una de las cadenas espectrométricas.

### **Calibración en eficiencia**

La eficiencia de recuento, o fracción de partículas emitidas por la fuente que son contadas en el detector, es un parámetro que depende de un amplio conjunto de factores. Los más importantes son:

- Geometría muestra-detector: la distancia entre la muestra y el detector y los tamaños de ambos determinan el ángulo sólido subtendido desde la muestra al detector. Pues bien, la eficiencia depende de este ángulo sólido.
- Absorción: debido al corto alcance de las partículas alfa la probabilidad de que éstas pierdan parte de su energía o toda su energía tiene que ser considerada en los

distintos tramos de su recorrido. Los factores de absorción más relevantes están asociados a: a) el grosor de la muestra: de esto depende que la autoabsorción en la muestra sea mayor o menor, b) absorción entre la muestra y el detector: para minimizar este efecto se trabaja en vacío, y c) absorción en la ventana del detector

- Eficiencia del detector o eficiencia intrínseca: este factor informa de la proporción de partículas de después de atravesar la ventana del detector son realmente contadas.

Estos factores son dependientes en algunos casos unos de otros lo que impide un estudio factorizado de la eficiencia. Por esto, la eficiencia de recuento se ha determinado empíricamente para cada espectrómetro mediante la medida de una muestra de  $^{241}\text{Am}$  electrodepositada, de actividad conocida, A, y con la misma geometría muestra-detector que la muestras problema. La expresión utilizada para el cálculo de la eficiencia ha sido:

$$\varepsilon = \frac{N}{A \cdot t} \quad (\text{II})$$

donde N es el número de cuentas netas recogidas en el pico de  $^{241}\text{Am}$  y t es el tiempo de medida.

Se han realizado medidas de la muestra de calibración para el cálculo de la eficiencia para distintas distancias muestra-detector. La eficiencia disminuye conforme la muestra se aleja del detector, ya que el ángulo subtendido entre ambos se reduce. Sin embargo, la resolución de los picos del espectro mejora porque las partículas que se detectan han atravesado longitudes menores tanto en la muestra como en la zona muerta del detector, sufriendo por lo tanto, menos atenuaciones en su energía. Asumiendo que hay que alcanzar un compromiso entre eficiencia y resolución se decidió que la distancia óptima para realizar la medida de las muestras era de 1.5 mm, que proporciona una alta eficiencia y una resolución aceptable. Para esta situación concreta se realizó una calibración de eficiencia en cada uno de los espectrómetros disponibles.

La muestra de calibración en este caso contenía una elevada concentración de  $^{241}\text{Am}$  ( $274.5 \pm 1.0$  Bq), se encontraba depositada sobre una plancheta de acero inoxidable de dimensiones idénticas a las utilizadas para la medida de las muestras de interés en este estudio, con un espesor despreciable y se situó a una distancia de 1.5 mm del detector (igual distancia a la que se situaron las muestras reales). Los resultados obtenidos en la medida de las eficiencias para las ocho cámaras de nuestro sistema son los reflejados en la Tabla 4.2

Se ha comprobado que esta eficiencia se corresponde con la esperada a partir del cálculo del ángulo sólido subtendido entre la muestra y el detector [3]. Esto significa que los factores de absorción se vuelven despreciables al hacer el vacío y utilizar muestras electrodepositadas y que el valor de la eficiencia intrínseca es uno. En estas condiciones puede considerarse que la eficiencia es independiente de la energía en el rango de energía estudiado (2-8 MeV) [2].



Detector	$\varepsilon$ (%)	Detector	$\varepsilon$ (%)
1A	34.7±0.5	1B	34.8±0.5
2A	34.8±0.5	2B	34.8±0.5
3A	35.6±0.5	3B	35.2±0.5
4A	36.3±0.5	4B	34.5±0.5

**Tabla 4.2: Eficiencias de recuento de los detectores en las condiciones de medida.**

En este trabajo las eficiencias de recuento se han utilizado por el interés que despertaba controlar los rendimientos químicos de los procedimientos seguidos en la preparación de muestras. Sin embargo, para la evaluación de las actividades de los isótopos problema no se han considerado los valores determinados de las eficiencias de recuento de las distintas cámaras, sino que a través de un trazador interno se han calculado según la técnica denominada dilución isotópica, que se rige por la siguiente expresión:

$$A_{(isot.problema)} = \frac{N_{(isot.problema)}}{N_{(trazador)} \cdot M_{(suelo)}} \cdot a_{(trazador)} \text{ (Bq/kg)} \quad (4.1)$$

donde  $a$  representa actividades,  $A$  concentraciones de actividad,  $N$  números de cuentas y  $M$  masas.

En cuanto a la resolución, hay que decir que en todos los casos de espectros analizados se han obtenido valores (>20 keV) mayores que la resolución nominal dada por el fabricante (18 keV). Esto puede explicarse si recordamos que la resolución nominal se obtiene mediante un dispositivo electrónico, no mediante una muestra real, que siempre tiene cierto espesor. Además, hay que aceptar el hecho de que la distancia de trabajo muestra-detector no es la óptima para obtener la mejor resolución, sino que es la adoptada para establecer el mejor compromiso entre este parámetro y la eficiencia de recuento.

#### 4.1.4 PROGRAMAS UTILIZADOS

Para el análisis de los espectros alfa adquiridos se han utilizado dos programas diferentes. En primer lugar se ha usado el programa Genie 2000, utilizado normalmente para obtener las actividades de los isótopos alfa del Pu en nuestro laboratorio y de conocido nombre dentro de este campo de investigación. También se ha usado otro programa de libre distribución, Winalpha [4], desarrollado en el marco de una línea de trabajo de la Agencia Internacional de la Energía Atómica, concretamente dentro de un programa de desarrollo y aplicaciones de la espectrometría alfa.

La versión utilizada del Genie 2000 es: Genie 2000 Alpha Análisis v.1.3. (Canberra Industries inc., USA). Este programa permite realizar la búsqueda de los picos para el ajuste de los espectros de dos maneras, de forma automática, siguiendo el método de la segunda diferencia generalizada, o manual, escogiendo los datos de una librería interna del programa. En cuanto al programa Winalpha v.1.4, ofrece igualmente las dos opciones de búsqueda de picos, pero en este caso el modo automático sigue una combinación de “zero-area square-wave” y filtros rectangulares para localizar los picos. Los datos de la librería corresponden a las bases de datos: “NUCLEIDE”<sup>1</sup> y la Evaluated Nuclear Structure Data File (ENSDF)<sup>2</sup> [5]. La forma a la que se ajustan los picos es una gaussiana asimétrica más otra función para la parte de de la cola de baja energía, y el algoritmo de ajuste es el de Levenberg-Marquardt. Una de las particularidades más importante que presenta este programa respecto al Genie 2000 es que para el cálculo de incertidumbre utiliza la matriz de covarianza [6], lo que da valores de las incertidumbres mucho más realistas. Además, el Winalpha tiene una gran ventaja respecto al Genie 2000 para el estudio de muestras de Pu, pues contiene una rutina específica para el cálculo del cociente isotópico  $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ . Estos isótopos de plutonio tienen emisiones alfa muy próximas y los picos solapan, por lo que la dificultad para determinar el cociente es evidente. Obtener el cociente  $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$  es un reto para todos los programas de análisis, dado el interés de este valor en multitud de campos, incluyendo el de caracterización de contaminación presente en el medioambiente, como es este caso. Los valores que se obtienen con este programa presentan incertidumbres en las que podemos confiar gracias al uso de la matriz de covarianza en el cálculo de errores. De todas maneras, es importante resaltar que dado que el modelo utilizado para el ajuste en el Winalpha es muy simple (el número de parámetros es muy reducido) los resultados pueden no ser tan precisos como los obtenidos con otros programas más complejos. Añadida a la complejidad de ajuste de este cociente, es un multiplete de 5 líneas, están otros aspectos que pueden impedir que se obtenga un resultado preciso de esta razón isotópica, por ejemplo, la distancia a la que se mida la muestra y la actividad de ésta última. En nuestro caso, el uso de este programa ha permitido obtener valores del cociente  $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$  sólo en algunos casos, en concreto en aquellos en los que teníamos muestras de alta actividad y/o con una muy buena resolución.

Para la medida de  $^{239+240}\text{Pu}$  y  $^{238}\text{Pu}$  en muestras de suelos que no contenían partículas calientes se ha utilizado el Genie 2000, ya que hemos comprobado que los resultados en las cuantificaciones de las áreas se realizan de manera satisfactoria con ambos programas. Sólo en el cálculo del cociente  $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$  es claramente ventajoso el uso del Winalpha [7].

<sup>1</sup> M-M Bé, Nucleide, Nuclear and Atomic Decay Data, CD-Rom versión 5, BNM-CEA/LNHB, Gif-sur-Yvette France, 2003.

<sup>2</sup> Evaluated Nuclear Structure Data File (ENSDF). National Nuclear Center, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY. (<http://www.nndc.bnl.gov/nndc/ensdf/>)

### 4.1.5 PROCEDIMIENTO RADIOQUÍMICO

Para determinar la concentración de Pu y U<sup>3</sup> mediante espectrometría alfa en muestras ambientales, hay que tener en cuenta una serie de circunstancias que hacen necesario el uso de un procedimiento radioquímico. Así, al hablar de muestras ambientales hay que enfrentarse al hecho de que podemos tener muestras de baja actividad y que por lo tanto haya que realizar una concentración del elemento de interés, en este caso, plutonio. Además, las matrices pueden ser complejas, lo que hace necesario, tras un pretratamiento al comienzo del proceso, la aplicación de una serie de etapas de extracción, y purificación para aislar los isótopos de Pu que se quieren medir de otros interferentes. Por otro lado, la espectrometría alfa, requiere de muestras muy finas para evitar problemas de autoabsorción.

En las últimas décadas, se ha avanzado mucho en la optimización de las fases de extracción y de purificación de elementos trasuranidos originalmente presentes en muestras ambientales. Así, la purificación del Pu puede realizarse hoy día mediante un conjunto de procedimientos amplio: extracción solvente, extracción cromatográfica e intercambio iónico cromatográfico. Además, la fase de pretratamiento puede variar en función del tipo de muestras a analizar, por ejemplo, en este trabajo esta etapa no se ha realizado igual en el caso de las partículas calientes y en el caso de suelos (Anexo A). Por otra parte, para adecuar la muestra a la medida mediante espectrometría alfa se requiere que la muestra final sea extraordinariamente fina. Para ello cabe destacar dos posibilidades en el caso del Pu, el uso de la electrodeposición o de la co-precipitación con tierras raras. En nuestro caso la opción elegida es la electrodeposición.

Se han utilizado dos procedimientos radioquímicos en la preparación de muestras para su medida mediante espectrometría alfa. Uno de ellos es un método bien conocido [3] y que ya estaba establecido en nuestro laboratorio al comienzo de esta investigación (método de Vioque). El otro se ha puesto a punto en el desarrollo de esta investigación [8] demostrándose las numerosas ventajas que éste presenta respecto al anterior. Por otro lado, se ha utilizado un método de especiación para el estudio de la biodisponibilidad del Pu en las muestras de Palomares.

Un breve resumen del método de Vioque, una descripción detallada del nuevo procedimiento con resinas TEVA y su validación, así como un repaso de la radioquímica para el estudio de biodisponibilidad de Pu, se encuentran recogidos en el anexo A de esta memoria.

## 4.2- ESPECTROMETRÍA GAMMA

Un núcleo puede quedar excitado como resultado de varios procesos. Por ejemplo, las desintegraciones alfa o beta o las reacciones nucleares. Estos núcleos excitados pasan

---

<sup>3</sup> En esta investigación las medidas de U mediante espectrometría alfa han sido poco numerosas y se ha empleado un procedimiento radioquímico bien establecido. Una detallada descripción de este método puede encontrarse en [1]. A partir de este momento hablaremos solo de métodos referentes al Pu.

generalmente a su estado fundamental, o a otro estado excitado de menor energía, emitiendo radiación electromagnética, esto es, radiación gamma, aunque la desexcitación puede producirse por otros mecanismos, como la conversión interna o la producción de pares.

Para el conjunto de transiciones posibles de un núcleo, determinado por su esquema de niveles excitados, se obtendrán un espectro discreto de fotones monoenergéticos. El rango de variación de energía para la radiación gamma es tres órdenes de magnitud, desde los keV hasta los MeV.

Para poder realizar espectrometría gamma y cuantificar los isótopos de interés es necesario contar con un detector que nos permita distinguir los fotones según su energía, además de hacer una correcta interpretación de los espectros adquiridos. Para esto último hay que conocer los mecanismos mediante los que la radiación gamma interacciona con la materia: efecto fotoeléctrico, producción de pares y efecto Compton (descritos en el capítulo 2). La determinación de la actividad de un radioisótopo se realiza a través de las emisiones detectadas que dejan toda su energía en el detector, esto es, de los fotopicos.

En el desarrollo de las técnicas de medida de baja actividad ha sido fundamental la aportación de la espectrometría gamma, la cual se ha realizado a lo largo de la historia con un variado conjunto de detectores. Actualmente los detectores de germanio hiperpuro (HPGe) son los más utilizados ya que poseen la capacidad de diferenciar entre radiaciones de energía muy próxima, lo que constituye una ventaja a la hora de realizar análisis multiisotópicos.

La función básica de un detector de radiación gamma, en general, es utilizar la energía del fotón incidente para la creación de pares electrón-hueco en el material semiconductor que constituye el detector y, finalmente conseguir recoger dichos portadores de carga. El número de pares colectados se relacionan directamente con la energía cedida en el cristal semiconductor por el fotón incidente, permitiendo realizar espectrometría gamma.

El hecho de requerirse muy poca energía para la creación de portadores en los semiconductores, da lugar a un elevado número de pares electrón-hueco generados en el material por unidad de energía cedida al mismo, que se traduce en una alta resolución en energía, como se ha indicado con anterioridad. Por otra parte, la elevada movilidad de los portadores de carga permite que estos detectores tengan una respuesta muy rápida, del orden del ns. Los detectores de Ge, por otro lado, presentan una buena eficiencia de detección, debido a la alta densidad del material semiconductor que hace que la probabilidad de interacción sea grande.

Dada la dependencia de la creación y movilidad de los pares electrón/hueco con la temperatura en los semiconductores, es necesario trabajar a la temperatura del N<sub>2</sub> líquido (77 K), para asegurar que el ruido térmico sea mínimo.

El cristal de germanio se monta en un ensamblaje, tal como puede verse en la Figura 4.4. El cristal está dentro de una cámara sellada al vacío para minimizar la deposición de contaminación en las paredes del detector en forma de humedad o polvo. El vacío actúa también

como aislante contra las transferencias de calor desde el exterior hacia el interior. Esta cámara es la que enfría el cristal a través de una barra metálica (dedo frío) en contacto con el nitrógeno líquido, el cual se almacena en un depósito inferior con capacidad de unos 30 litros (*Dewar*).

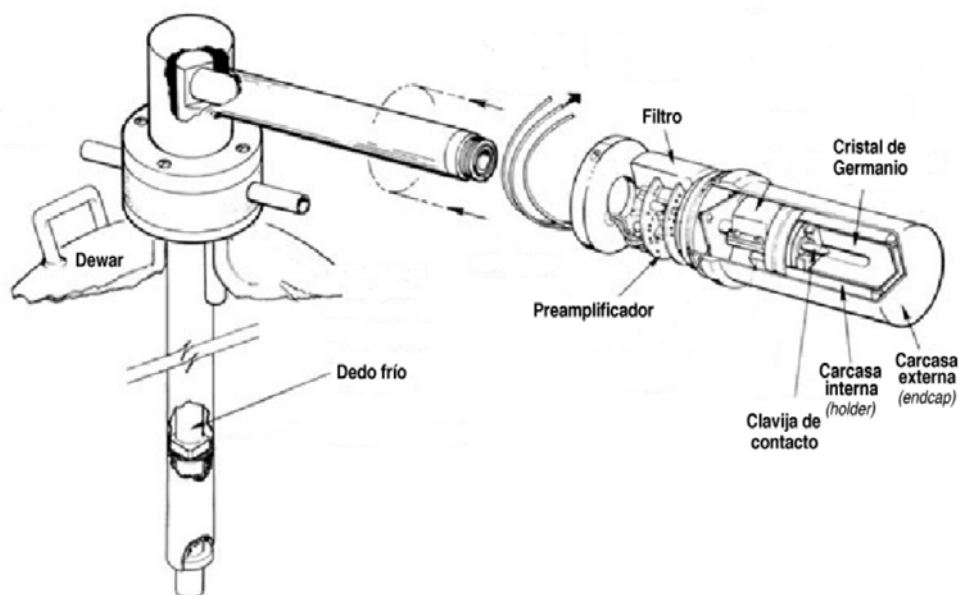


Figura 4.4: Esquema del ensamblaje de un detector de germanio.

#### 4.2.1 DETECTOR REGe

El espectrómetro gamma utilizado en este trabajo es un detector REGe (Reverse-Electrode Germanium) tipo n de Canberra. Este espectrómetro es un detector coaxial con una característica que lo distingue de otros detectores coaxiales, pues los electrodos están invertidos respecto al formato convencional: por eso se denomina tipo n. Este detalle hace que la respuesta en energía del detector, en principio, se pueda extender hasta 10 keV.

Este detector tiene una eficiencia de fotopico de un 30% a 1332 keV, siendo para este pico la resolución nominal de 1.98 keV. La ventana de berilio es solo de 0.5 mm de espesor y está situada a 5 mm del cristal de germanio, lo que hace que la eficiencia de fotopico sea alta a baja energía. Los valores del radio y la altura del cristal de germanio son 27 y 55 mm respectivamente. Un esquema de este detector puede verse en la Figura 4.5.

El blindaje de este detector consiste en un recubrimiento interno de cobre de 5 mm, que lo rodea para protegerlo de la radiación ambiental, y una capa externa de plomo de 10 cm de grosor.

La cadena electrónica es la convencional. La carga eléctrica liberada en el detector por interacción con el fotón gamma es tratada por un preamplificador, donde se forma un impulso eléctrico que es tratado nuevamente en un amplificador, para después pasar a un convertidor analógico-digital y a una tarjeta de adquisición de datos (Accuspec™) acoplada a un ordenador personal. El algoritmo de análisis de espectros utilizado es el contenido en el programa

informático de Canberra GENIE2000. El esquema de la cadena electrónica de este detector y el blindaje asociado están representados en la Figura 4.6.

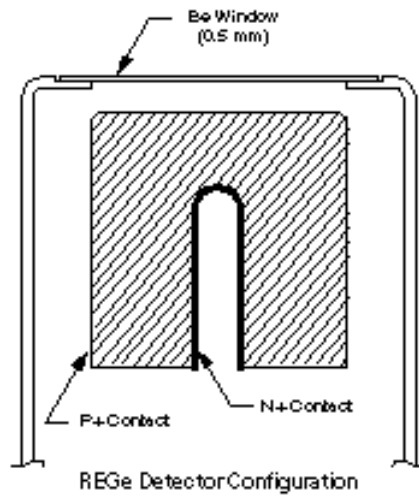


Figura 4.5: Diagrama del detector REGe (Página Web de Canberra).

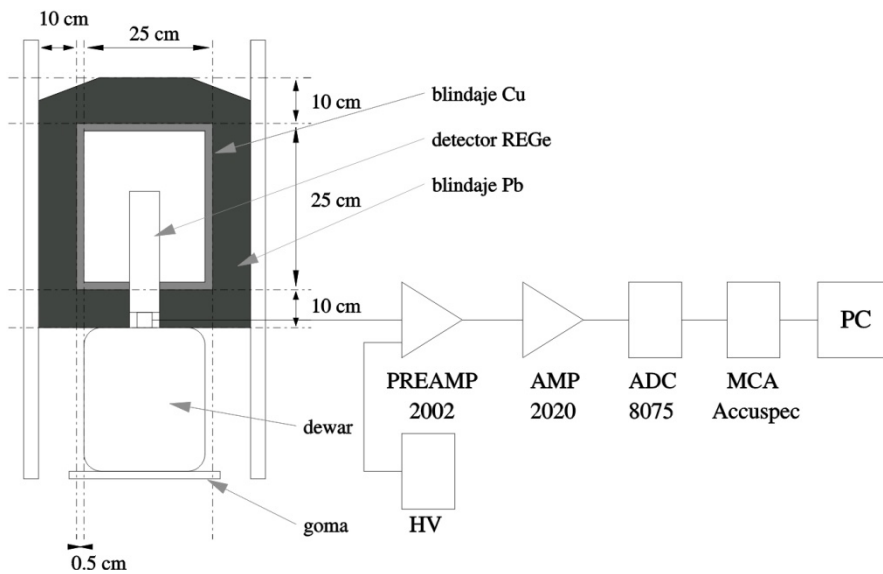


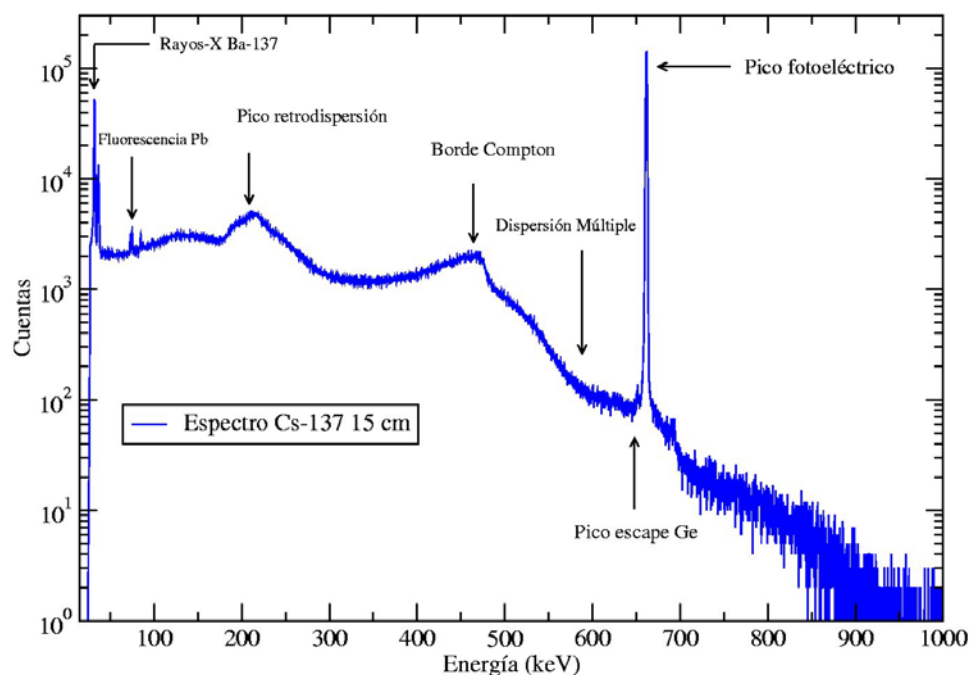
Figura 4.6 Cadena electrónica y blindaje del detector REGe.

#### 4.2.2 RESPUESTA DE UN DETECTOR DE GERMANIO

El espectro de altura de pulsos contiene toda la información de la respuesta del detector al realizar una medida. En la Figura 4.7 puede observarse el espectro de una fuente puntual de  $^{137}\text{Cs}$  medida con un detector de germanio.

En este espectro están algunas de las contribuciones debidas a la interacción de la radiación y el detector. En concreto, pueden verse dentro de las contribuciones continuas las

producidas por la dispersión Compton y dispersión Compton múltiple de los fotones en el detector, así como el pico de retrodispersión, originado al dispersarse los fotones en el material que rodea al detector. Y como contribución discreta más importante se encuentra el fotopico o pico de absorción total, debido a la interacción de los fotones con el detector mediante efecto fotoeléctrico o la cesión completa de la energía de los fotones mediante sucesivas dispersiones Compton. No puede observarse en este espectro la contribución debida a la producción de pares por ser la emisión del  $^{137}\text{Cs}$  menor de  $1.022\text{ MeV}$ .



**Figura 4.7:** Espectro de una fuente de  $^{137}\text{Cs}$  medida con un detector de germanio hiperpuro.

Un parámetro básico de un detector es su eficiencia. Si contabilizamos todas las interacciones producidas en el detector se hablaría de eficiencia total (relación entre el número total de pulsos registrados en el espectro y el número de fotones emitidos por la muestra). Sin embargo, separar el número de pulsos procedente de cada una de las emisiones monoenergéticas cuando la fuente es multiisotópica es muy complicado. Por esto, la identificación y cuantificación isotópica se realiza a través de las emisiones detectadas que dejan toda su energía en el detector (fotopico), utilizando la denominada eficiencia de fotopico, que es el cociente entre el número de cuentas del pico de absorción total y el número de fotones de esa energía emitidos por la muestra.

La eficiencia de fotopico en un detector de germanio no es constante pues depende de la energía de los fotones incidentes. A bajas energías la absorción en la ventana del detector, en la capa muerta del detector y la autoabsorción hacen que disminuya la eficiencia. En el caso de energías muy altas una de las razones que hace que baje la eficiencia es que aumenta la probabilidad de que los fotones se escapen del detector sin dejar toda su energía, lo que depende obviamente del volumen activo del detector.

La eficiencia de fotopico depende de diversos factores, fundamentalmente de: la muestra (cantidad, tipo, etc.), la geometría muestra-detector, el tamaño del cristal de germanio y de la energía de los fotones.

Obviamente, las calibraciones en energía y en eficiencia (de fotopico) son imprescindibles al inicio de cualquier medida con los detectores de germanio hiperpuro. Adicionalmente, para el estudio y análisis de muestras ambientales hay que reducir todo lo posible las interferencias provocadas por la radiación cósmica y por los fotones emitidos por los materiales que rodean al detector, ya que los niveles de actividad que se quieren determinar son bajos. Para conseguir esto se utiliza normalmente un blindaje de plomo. De esta forma se obtienen actividades mínimas detectables menores.

Mediante espectrometría gamma, en este trabajo se pretende alcanzar un objetivo doble. Por un lado, ha sido muy fructífero el uso del detector de radiación gamma para determinar la existencia de altas contaminaciones de plutonio en algunas de las muestras de suelo de Palomares, a través de la medida hijo del  $^{241}\text{Pu}$ , el isótopo  $^{241}\text{Am}$  (de alta actividad específica), para la búsqueda de partículas calientes (primer objetivo). Por otra parte, conocer la actividad de americio en algunas muestras ha sido relevante para calcular cocientes isotópicos con los que poder caracterizar la fuente de contaminación.

El  $^{241}\text{Am}$  es un elemento transuránico, con origen antropogénico, de periodo de semidesintegración 432 años y emisor alfa y gamma. Al ser este radionucleido descendiente directo del  $^{241}\text{Pu}$  (emisor beta,  $T_{1/2} = 14.4$  años), elemento presente en actividades considerables en las bombas termonucleares, las actividades de  $^{241}\text{Am}$  en la zona contaminada han ido incrementándose progresivamente a lo largo del tiempo, hasta alcanzar niveles bastante significativos en algunos puntos en la actualidad.

En definitiva, es la presencia de plutonio con origen en el accidente de Palomares en las muestras de suelo analizadas lo que explica que se pueda encontrar en la actualidad  $^{241}\text{Am}$  en las mismas. Por lo tanto, saber que en la actualidad la actividad de  $^{241}\text{Am}$  en una muestra de suelo de Palomares es elevada equivale a tener la certeza de que hay una importante contaminación de plutonio en la misma. Puede utilizarse así el  $^{241}\text{Am}$  en los suelos de Palomares y su entorno como huella identificativa de su posible contaminación debida al accidente. También, se puede obtener una idea de los distintos niveles de contaminación que hay en las zonas muestreadas, y si la contaminación remanente está homogéneamente repartida o no en esta área.

El primer objetivo no requiere calibrar el sistema en eficiencia. Una vez que el equipo está calibrado en energía se puede comenzar la búsqueda de altas concentraciones de americio, que indican sin lugar a dudas la existencia de partículas calientes, como veremos detenidamente más adelante. El segundo objetivo a alcanzar, detallado previamente, si necesita una calibración en eficiencia de fotopico así como un estudio del fondo

En la Tabla 4.3 se presentan las características físicas de del  $^{241}\text{Am}$  y de su predecesor el  $^{241}\text{Pu}$ .



	<sup>241</sup> Pu	<sup>241</sup> Am
<b>T<sub>1/2</sub> (años)</b>	14.35	432.2
<b>Actividad específica (Bq/g)</b>	3.85 · 10 <sup>12</sup>	1.27 · 10 <sup>11</sup>
<b>Energía (Intensidad)</b>	0.0205 (>99)	5.486 (85.2)
<b>(MeV) (%)</b>	(β)	(α)
	4.896 (0.0023)	0.595 (35.9)
<b>Modo Decaimiento</b>	(α)	(γ)

Tabla 4.3: Propiedades físicas del <sup>241</sup>Am y del <sup>241</sup>Pu.

### Calibración en energía

Para identificar las energías de las emisiones que forman el espectro de altura de pulsos hay que realizar una calibración en energía que proporcione una relación entre la escala de altura de pulsos y al energía de los fotones incidentes en el detector.

Para llevar a cabo esta calibración hay que utilizar fuentes de energías conocidas que cubran el rango de energías de interés. Teóricamente la relación entre la energía y los canales debería ser lineal (Debertin y Helmer, 1988), aunque se producen desviaciones pequeñas de la linealidad debido a la cadena electrónica asociada al detector, fundamentalmente al amplificador y al convertidor analógico digital de la cadena.

La calibración en energía para este detector se hace periódicamente tras rellenar la bombona de nitrógeno líquido conectada al mismo. Para realizarla se utiliza una muestra multiisotópica de <sup>133</sup>Ba, <sup>60</sup>Co y <sup>152</sup>Eu. Tras la identificación de los centroides de los picos correspondientes a las emisiones de la muestra patrón se realiza un ajuste energía-canal siguiendo alguna de las formas funcionales que ofrece el programa de análisis GENIE2K.

En multitud de ocasiones, para alcanzar los objetivos propuestos en este apartado, se ha verificado la calibración en energía situando una fuente puntual de americio para localizar la región de interés que cubría el pico (ROI) del <sup>241</sup>Am. Una vez fijado éste se ha procedido a la medida de las muestras.

### Calibración en eficiencia de fotopico

Para cuantificar la concentración de un isótopo en la muestra, es decir, para encontrar una relación entre el número de cuentas en el fotopico de ese elemento y su actividad se requiere calibrar en eficiencia. Esto puede apreciarse en la ecuación utilizada para el cálculo de la actividad.

$$A = \frac{N}{\varepsilon \cdot t \cdot I} \quad (4.2)$$

Donde  $N$  es el número de cuentas netas en el fotopico del radionucleido estudiado,  $A$  es la actividad del isótopo que nos interesa,  $\varepsilon$  es la eficiencia de fotopico para la energía de la emisión de ese isótopo,  $t$  es el tiempo de medida e  $I$  es la intensidad de la radiación.

Las calibraciones en eficiencia de fotopico deben realizarse para cada uno de los tipos de geometría utilizados, al depender ésta de la geometría muestra-detector. En este caso, la geometría de medida escogida para todas estas medidas ha sido la misma, geometría Petri (recipientes cilíndricos de 9 cm de diámetro y 1.3 cm de altura), y la cantidad de muestra ha oscilado siempre alrededor de los 50 g.

La calibración en eficiencia se ha realizado marcando una muestra de suelo, de similar densidad y composición a la de las muestras a medir, con un trazador (perfectamente calibrado) de  $^{241}\text{Am}$ , comprobando previamente que el suelo empleado no contenía niveles de  $^{241}\text{Am}$  detectables. Para preparar la muestra de calibración se deposita el suelo en la caja Petri en capas de pocos mm de espesor y se añade una fracción de trazador en pequeñas gotas por toda la superficie entre capa y capa. Una vez completada la caja Petri se seca la muestra en una estufa durante varios días. Más tarde se remueve la mezcla con cuidado con idea de que los trazadores queden repartidos de manera homogénea.

El valor encontrado de eficiencia para la emisión de 59.54 keV del  $^{241}\text{Am}$ , en suelos con esta geometría es de un 8% y la Actividad Mínima Detectable (AMD) en estas condiciones de medida (bajo fondo debido a los blindajes descritos anteriormente) es de aproximadamente 1 Bq/kg.

### 4.3- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es la técnica mejor adaptada al estudio simultáneo de la morfología y caracterización de superficies. La imagen entregada por la técnica MEB se genera por la interacción sobre la muestra de un haz de electrones que “barre” un área determinada de ella.

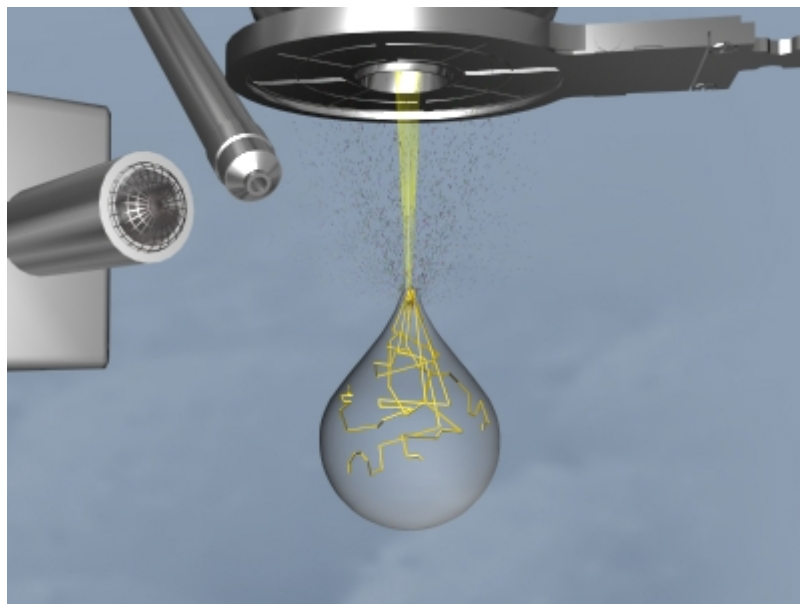
Se puede afirmar que existe una doble correspondencia entre la muestra y la imagen que se obtiene mediante la aplicación de la técnica MEB: una correspondencia puramente geométrica, entre cada punto barrido en la muestra y cada punto de la imagen, y otra correspondencia entre el contraste (brillo y contraste) en cada punto de la imagen y la señal emitida por el punto equivalente de la muestra. En particular, el contraste de cada punto de la imagen depende tanto de algunas características de la muestra analizada (forma, composición, etc.) como del detector (sensibilidades a distintas señales, tamaño, posición, etc.), siendo las

componentes que influyen en la asignación de un contraste u otro a cada punto de la imagen las siguientes:

- el número de electrones que le llegan del punto equivalente de la muestra
- su distribución de energías , y
- sus trayectorias una vez que han abandonado la muestra.

Conforme los electrones incidentes viajan a través de la muestra, sufren sucesivas interacciones elásticas e inelásticas que dan lugar a su progresiva desaceleración y dispersión (ver capítulo de interacción radiación-materia), generándose diversas señales que emergerán al exterior y darán la información para el estudio de la muestra. La resolución de la información obtenida para cada tipo de señal, dependerá de la forma y tamaño de la región de la muestra de la que provengan.

En la Figura 4.8 se realiza una representación del volumen de interacción del haz de electrones con la muestra. Este volumen tiene típicamente forma de gota (con su vértice en el punto de interacción del haz incidente con la muestra) y en él se generan todas las señales que aparecen en la Figura 4.9. Sin embargo, no todos los electrones o fotones generados en este volumen de interacción logran salir de la muestra, y por otra parte los volúmenes en los que se producen las interacciones que realmente contribuyen a las señales detectadas son característicos de cada una de ellas. Estos volúmenes de generación de las distintas señales se irán viendo en los apartados correspondientes.



**Figura 4.8: Interacción del haz con la muestra.**

El tamaño y la forma del volumen de excitación de los electrones en una muestra dependen del ángulo de incidencia, de la intensidad del haz, del voltaje de aceleración y del número atómico medio del blanco. De estos parámetros, los que condicionan principalmente cual será el volumen de interacción son el voltaje de aceleración y la densidad del material. Cuanto

mayor sea la energía de los electrones más penetraran en el medio y cuanto mayor sea la Z media, más dispersiones se producirán, abriéndose la forma del volumen de excitación muy cerca de la superficie, por lo que en los casos de Z muy alta la resolución será peor. El rango generalmente varía entre 1 y 5  $\mu\text{m}$  en un experimento de incidencia normal. La profundidad de penetración puede obtenerse a partir de la expresión empírica siguiente [9].

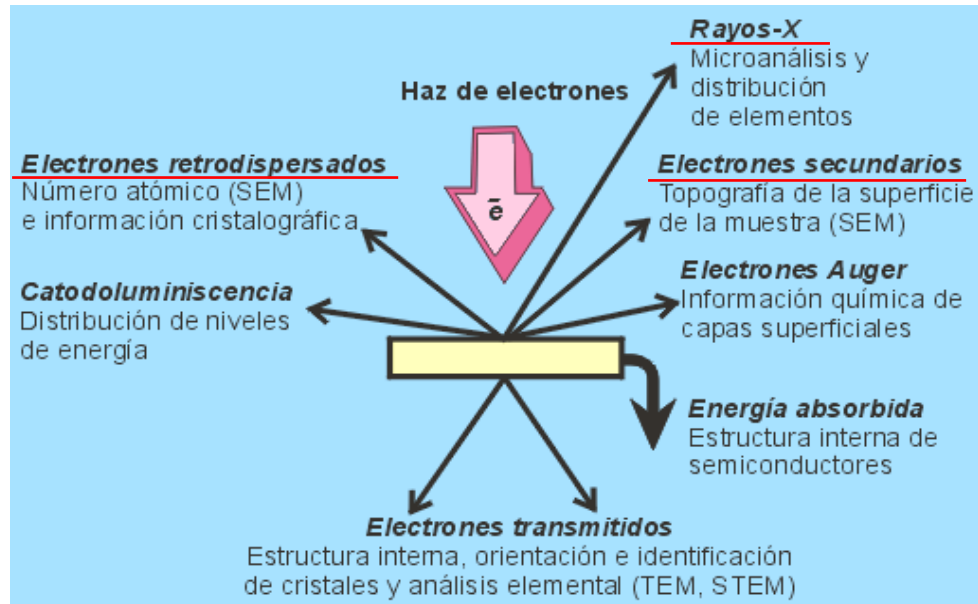
$$R(\mu\text{m}) = \frac{0.1 \cdot E_0^{1.5}}{\rho} \quad (4.3)$$

donde  $E_0$  es la energía del haz incidente en keV y  $\rho$  la densidad en  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

La anchura del volumen de interacción también puede estimarse por una la siguiente expresión [Potts, 1987, p.336].

$$y(\mu\text{m}) = \frac{0.0077 \cdot E_0^{1.5}}{\rho} \quad (4.4)$$

Las señales que se producen tras la interacción de los electrones con un blanco se muestran en la siguiente figura:



**Figura 4.9:** Señales producidas por la interacción entre el haz de electrones y la muestra. Las subrayadas en rojo son las empleadas en este trabajo.

En los siguientes apartados se verá como la señal de los denominados electrones secundarios nos proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra muy parecida a la visión del ojo humano. Y como la señal de los denominados electrones retrodispersados nos

ofrece una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio, mientras que las señales de rayos X nos ofrece espectros con información acerca de la composición elemental de la muestra. Es de reseñar que adicionalmente a las señales indicadas se producen otras señales (tal y como se esquematiza en la Figura 4.9) que no se describen en esta memoria al no haber sido utilizadas en nuestra investigación.

La parte principal de un microscopio electrónico de barrido es la denominada columna de electrones y está formada principalmente por los siguientes elementos: a) Cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor, b) Sistema de lentes electromagnéticas que focalizan y reducen el haz de electrones, c) Sistema de barrido que hace recorrer el haz ya focalizado por la superficie de la muestra, d) Varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica, e) Sistema de vacío que permite la correcta transmisión de la columna de electrones y f) Sistemas que convierten las señales eléctricas procedentes de los detectores bien en imágenes en un monitor, en fotografías, en espectros, etc.

Los sistemas de MEB utilizados en esta investigación constan en particular de:

- Microscopio Electrónico de Barrido JEOL 6460LV con detectores de: electrones secundarios tipo Everhart-Thornley (material destellante), de retrodispersión tipo Everhart-Thornley (tipo semiconductor, unión P-N) y de rayos X por Dispersión de Energías (EDS), habilitado con mapping, tipo SiLi con ventana de Berililo ultra fina.
- Microscopio Electrónico de Barrido PHILIPS XL-30 con detectores de electrones secundarios y de retrodispersión tipo Everhart-Thornley y detector de rayos X por Dispersión de Energías habilitado con mapping (EDAX), tipo SiLi con ventana de Berililo ultra fina.

En cuanto a las muestras a analizar mediante la técnica MEB, éstas deben presentar dos características: antes de su introducción en el sistema experimental: deben estar fijadas a un soporte adecuado para que no se resuspendan al hacer el vacío y tienen que ser conductoras.

En el caso de las muestras de suelo de Palomares, la fracción aislada por espectrometría gamma conteniendo a la partícula caliente se ha adherido mediante una cinta de carbono de doble cara al disco de acero que se coloca en el soporte de muestras del microscopio. Posteriormente, han sido recubiertas con una capa de carbono para hacerlas conductoras. Este recubrimiento ha de ser suficientemente grueso para que circule la corriente que se deposita en la muestra pero a la vez suficientemente delgada para que no enmascare las características superficiales de interés.

#### **4.3.1 ELECTRONES RETRODISPERSADOS**

Los electrones del haz incidente experimentan diversas interacciones con los átomos de la muestra, lo que provoca su frenado progresivo y su dispersión en distintas direcciones. En particular, las interacciones de los electrones incidentes con los núcleos atómicos de la muestra

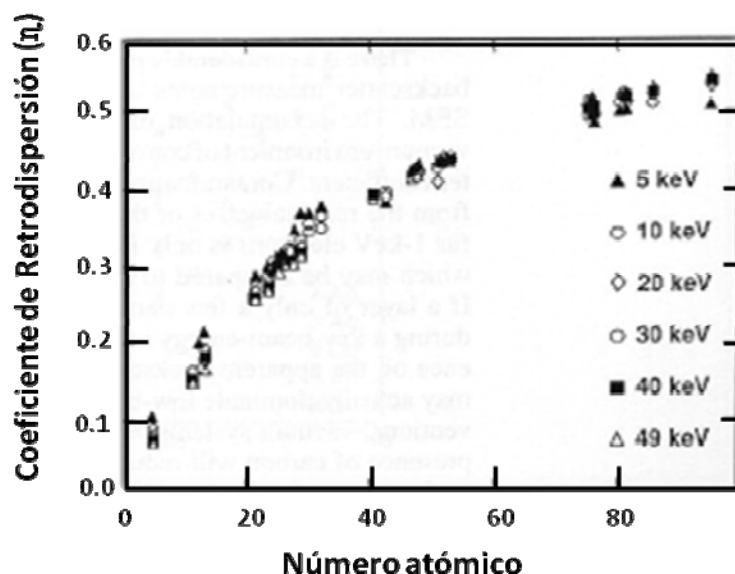
son de tipo elástico, sufriendo el electrón una notable desviación respecto a su dirección primitiva, pero sin pérdida significativa de su energía, mientras que por el contrario, las interacciones de los electrones incidentes con los electrones de la muestra son de tipo inelástico, con transferencia de parte de su energía pero generalmente con escasa desviación de su dirección.

Se puede en consecuencia imaginar de modo intuitivo y simplificado el camino de un electrón a través de la muestra como una sucesión de interacciones con los núcleos y electrones de ésta, que progresivamente provocan su frenando y le hacen llevar una trayectoria zigzagueante. Las interacciones con los núcleos le modifican su dirección y las interacciones con los electrones le restan energía. Existe pues, una razonable probabilidad de que algunos de los electrones incidentes, mediante sucesivas interacciones elásticas, sufran una desviación grande respecto de la dirección incidente y sean por tanto “reflejados” hacia atrás. Parte de estos electrones serán capaces de alcanzar de nuevo la superficie de la muestra antes de haber perdido totalmente su energía y podrán en consecuencia salir al exterior. Estos electrones del haz incidente son los que estrictamente responden al nombre de “electrones retrodispersados”.

Desde el punto de vista de la mecánica cuántica, la identificación del electrón retrodispersado como perteneciente originalmente al haz incidente resulta inapropiada, ya que una vez que se ha producido una interacción entre un electrón incidente y otro de la muestra, no resulta posible la identificación posterior del origen de los mismos. No obstante, y dado que en la mayor parte de las interacciones electrón-electrón la transferencia de energía es pequeña, se suele identificar por convenio como electrón del haz aquel que, tras la interacción, queda con mayor cantidad de energía. Por ello, se considera a los electrones retrodispersados como si fueran electrones del haz incidente que vuelven a salir de la muestra y pueden emerger con una energía entre cero y la energía inicial del haz.

La principal utilidad de los electrones retrodispersados está asociada a que la intensidad de su señal depende fuertemente del número atómico de la muestra. Esto implica que dos partes de una muestra que tengan distinta composición generan distinta intensidad de electrones electrodispersados, aunque no exista diferencia de topografía entre ellas. La razón de estas diferencias está en la variación del coeficiente de retrodispersión,  $\eta$ , con el número atómico. Este coeficiente  $\eta$  se define como el cociente entre el número de electrones retrodispersados y el de electrones incidentes, y la variación de su valor frente a  $Z$  se muestra en la Figura 4.10.

Por otra parte, los electrones retrodispersados salen de la muestra en mayor cantidad en las direcciones próximas a la de incidencia. Su detección es así mejor en las proximidades del eje de incidencia lo que fija la posición ideal del detector de electrones retrodispersados en este eje, tal y como se muestra en la Figura 4.11.



**Figura 4.10:** Variación del coeficiente de retrodispersión ( $\eta$ ) con el número atómico ( $Z$ ) para distintos voltajes. De J. Goldstein et al., 1992 [10].

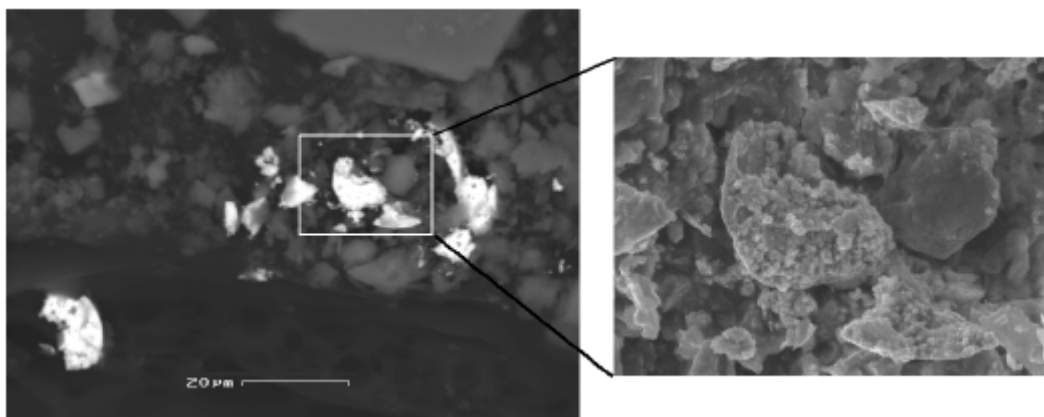


**Figura 4.11:** Posición del detector de electrones retrodispersados respecto al haz incidente.

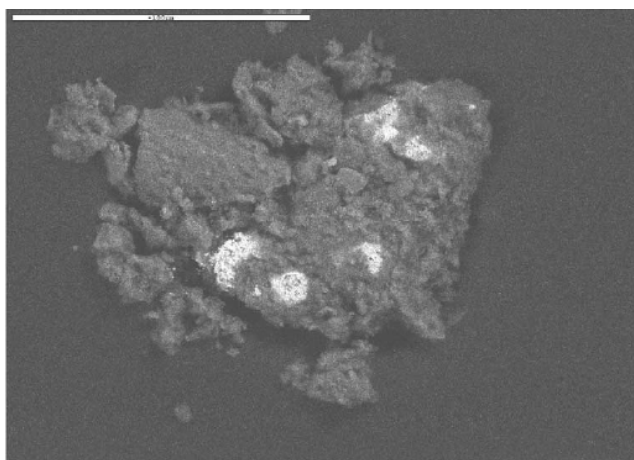
En la Figura 4.10 se observa por otra parte que la pendiente de la curva  $\eta(Z)$  va disminuyendo al aumentar  $Z$ . Ello indica que el contraste entre elementos con  $Z$  parecido va disminuyendo al aumentar su número atómico. Este hecho, sin embargo, no es un problema para la identificación de partículas calientes en los suelos de Palomares, pues estas partículas están formadas, como veremos, en una proporción considerable por elementos actínidos que presentan un  $Z$  medio muy superior al  $Z$  medio del suelo, incluidos los metales presentes en estos como el Al y el Fe, por lo que la diferencia de contraste entre las señales provenientes de las partículas calientes y de la matriz de suelo en la que se encuentran inmersas será considerable. Los elementos que componen la partícula sí pueden tener  $Z$  parecidos, como por ejemplo el uranio y el plutonio, lo que hace imposible su discriminación mediante esta técnica. En este caso, como veremos posteriormente, para una caracterización elemental de las partículas se recurre al uso de la técnica de microanálisis de rayos X.

Podemos pues concluir indicando que la aplicación de la técnica de electrones retrodispersados nos asegura teóricamente la correcta identificación de las partículas calientes de Palomares, las cuales habían sido aisladas previamente por espectrometría gamma. Otras técnicas que comentaremos a continuación nos permitirán realizar un estudio detallado acerca de la topografía y de la composición elemental de estas partículas una vez identificadas, quedando de esta forma bastante completa su caracterización física y la estimación de su composición.

La técnica de electrones retrodispersados con microscopios electrónicos de barrido ha sido utilizada con éxito por otros autores para la identificación de partículas calientes presentes en sedimentos contaminados por el accidente de Thule, donde también tras un accidente aéreo se produjo la dispersión en forma particulada del contenido de bombas termonucleares. En las Figuras 4.12 y 4.13 se muestran dos ejemplos de imágenes obtenidas mediante la aplicación de esta técnica. En ellas se observa nítidamente por la diferencia de brillo los fragmentos de partículas calientes, que posteriormente fueron caracterizados elementalmente indicando que sus componentes mayoritarios eran Pu y U.



**Figura 4.12:** Fotografía obtenida mediante electrones retrodispersados de una muestra sedimentaria colectada en Thule (Groenlandia) (izquierda). Las zonas brillantes corresponden a una partícula caliente (Pu, U) fragmentada y las zonas oscuras corresponden a sedimento [11].



**Figura 4.13:** Imagen con electrones retrodispersados a 30 keV de otra muestra sedimentaria de Thule. Las zonas brillantes corresponden al Pu y las oscuras son sedimento [12].



### 4.3.2 ELECTRONES SECUNDARIOS

Frente al concepto intuitivo de electrón retrodispersado que fue explicado en el apartado anterior, surge en este apartado el de electrón secundario como aquel electrón de la muestra que, excitado por un electrón del haz incidente, adquiere una energía que le hace capaz de alcanzar la superficie de la muestra y salir al exterior.

En principio, es imposible discernir entre los electrón emergentes, con independencia de su energía, cuales son secundarios o cuales son retrodispersados. Ello impide obtener señales específicas para cada uno de ellos, al no poder separarse del conjunto de electrones que emite la muestra los que se ajustan a la definición de electrón secundario o a la definición de electrón retrodispersado. No obstante, siendo conocido que la energía de los electrones secundarios es en general claramente menor que la de los electrones retrodispersados, se define por convenio como electrón secundario aquel cuya energía resulta inferior a 50 eV, independientemente de las condiciones de trabajo, de manera que todos los electrones cuya energía esté por encima de ese límite son considerados en la práctica como retrodispersados. Es por tanto en la práctica, un criterio asociado a la energía del electrón emergente el que se usa para definir las señales de secundarios y retrodispersados (Figura 4.14).

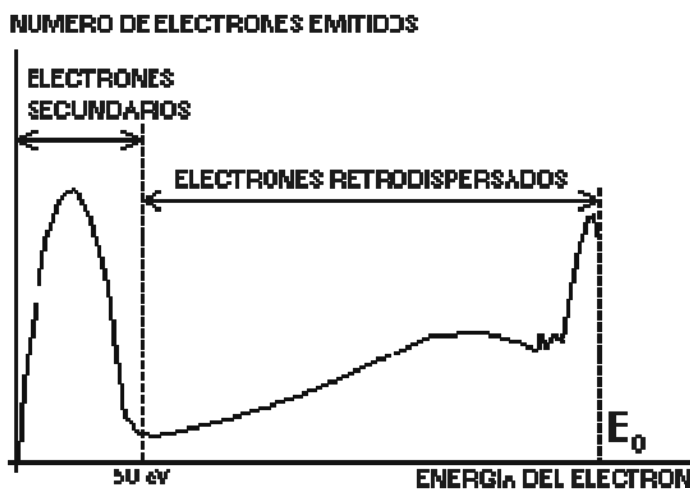
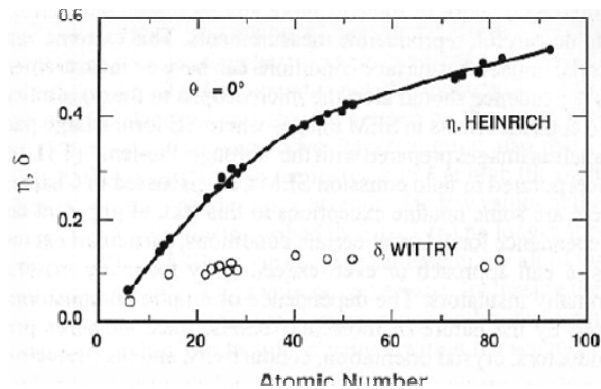


Figura 4.14: Espectro de energías de los electrones emitidos por la muestra, y su clasificación por convenio en secundarios y retrodispersados.

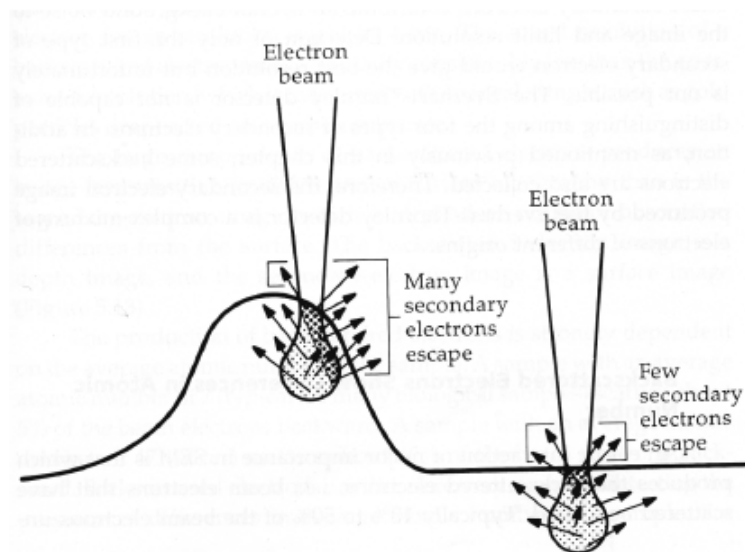
La señal de electrones secundarios se forma en una delgada capa superficial, del orden de 50 a 100 Å, y por tanto, su resolución es del orden del diámetro del haz incidente. Al ser grande el número de electrones emitido se puede establecer por otra parte un buen contraste. Además, al ser electrones de baja energía éstos pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria emergente inicial, y se puede obtener información de zonas que no están a la vista del detector. Esta particularidad es fundamental para otorgar a esta señal la posibilidad de aportar información “en relieve”, quizá su característica más conocida. La apariencia de la imagen obtenida es la que

tendría una muestra que hubiera sido iluminada desde el detector y se estuviera observando desde el cañón de electrones.

A diferencia de los electrones retrodispersados, el coeficiente de electrones secundarios ( $\delta$ ), no varía mucho con  $Z$  (Figura 4.15). Sin embargo el valor de este coeficiente depende fuertemente del ángulo formado por el haz y la superficie de la muestra en el punto de impacto (Figuras 4.16). Por lo tanto, la intensidad de electrones secundarios “provenientes de la muestra” está estrechamente correlacionada con la topografía de ésta.



**Figura 4.15:** Comparación de la variación de los coeficientes de electrones retrodispersados y secundarios con  $Z$  a 30 keV de [10].



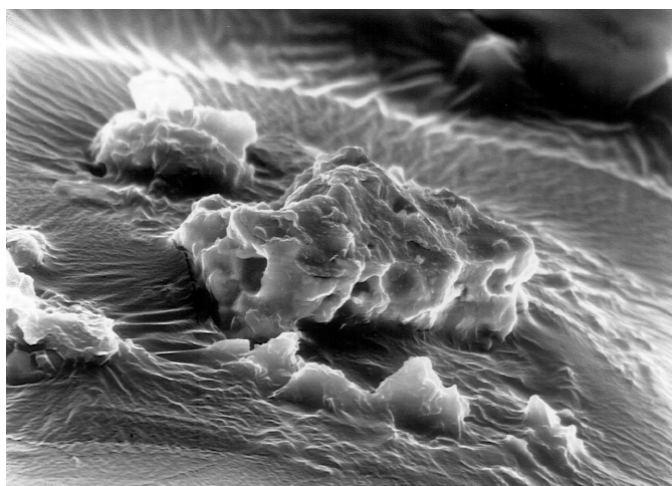
**Figura 4.16:** Formación de la señal de secundarios con distinta intensidad según la topografía de la muestra.

Podemos pues indicar que el contraste topográfico depende principalmente de la señal de electrones secundarios, aunque es necesario indicar que existen otras componentes menos importantes que hacen que la definición del contraste topográfico no sea tan simple como en el caso del contraste de número atómico.

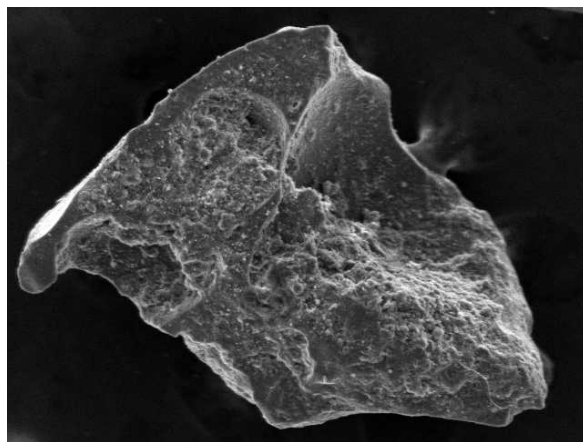
Con la detección de electrones secundarios hemos obtenido imágenes de las partículas calientes que han mostrado sus detalles topográficos, así como de los restos de suelo u otras matrices que han quedado sobre y alrededor de ellas. A partir de estas imágenes se suelen tomar

las medidas de las dimensiones de las partículas de interés, ya que son las imágenes que presentan claramente una mejor resolución y por lo tanto reflejan más nítidamente las formas y límites de las partículas de interés.

Mostramos a continuación, algunos ejemplos de imágenes de partículas calientes obtenidas mediante la aplicación de la técnica de electrones secundarios. Entre ellas creemos conveniente destacar la imagen obtenida en este trabajo de una partícula caliente de una muestra de suelos procedente de Semipalatinsk (Kazajistan), zona donde la Unión Soviética realizó un gran número de pruebas nucleares atmosféricas antes de la moratoria de 1963. La partícula caliente analizada posee elevadas concentraciones de  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{152}\text{Eu}$  y otros productos de fisión o activación neutrónica, y aunque se sospecha que posee elevadas cantidades de Pu (se han determinado elevadas concentraciones de  $^{241}\text{Am}$  en ella), este elemento no ha podido ser identificado mediante la técnica de electrones retrodispersados al encontrarse previsiblemente bastante diluido en la partícula que posee dimensiones muy cercanas a 1 mm por 1 mm.



**Figura 4.17:** Imagen de electrones secundarios de una partícula caliente de Chernobyl. De [13].



**Figura 4.18:** Imagen con electrones secundarios de una partícula caliente procedente de Semipalatinsk (Kazajistan). Este trabajo.

### 4.3.3 RAYOS X. MAPPING

Los microscopios electrónicos de barrido suelen llevar incorporados un detector de rayos X, como ocurre en el sistema que nosotros hemos utilizado. Ello permite la utilización de los rayos X generados en la muestra sometida a bombardeo electrónico, para identificar los elementos presentes en ella y establecer su concentración, en algunos casos cuantitativamente y en otros, como el nuestro, cualitativamente.

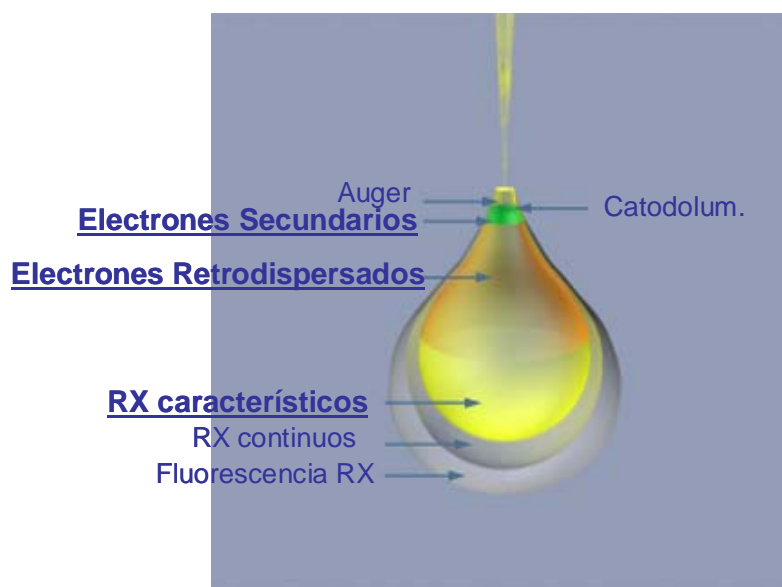
El proceso de producción de rayos X mediante esta técnica es el mismo que mediante PIXE. La única diferencia es que en este caso el haz utilizado es de electrones en lugar de ser de partículas pesadas. Por otra parte, al igual que en PIXE, la detección de los rayos X emitidos por los átomos ionizados y la representación de su intensidad frente a su longitud de onda (o a su energía), da lugar a la obtención del espectro de rayos X correspondiente a la parte de la muestra bombardeada. Este espectro está constituido por una serie de picos de intensidad variable (es decir, de alturas variables) correspondientes a los rayos X característicos, superpuestos a un fondo continuo de menor intensidad cuyo origen ya se ha explicado. Es importante recordar que el fondo continuo debido al bremsstrahlung del proyectil es mayor en el caso de los electrones. Y por ello el límite de detección que encontraremos con esta técnica será más alto (al menos un orden de magnitud) que el obtenido mediante PIXE.

El análisis de la composición de cualquier muestra comienza por la identificación de los elementos presentes en la misma, es decir, su análisis cualitativo, y continúa tratando de determinar la concentración en la que se encuentran dichos elementos, análisis cuantitativo. En este trabajo no se han realizado cuantificaciones mediante esta técnica. Se ha utilizado un método semicuantitativo “sin patrones” [14]. Este método permite, basándose en que los sistemas empleados son estables y reproducibles, un análisis cualitativo de muestras desconocidas a partir de los datos de patrones almacenados en el sistema. Los resultados obtenidos de esta forma sólo deben utilizarse de forma orientativa y hay que asumir que pueden cometerse inexactitudes. Para comparar los cocientes de Pu y U medidos a partir de los espectros de rayos X obtenidos con electrones y los obtenidos con PIXE, se ha tomado una vía alternativa: se han tomado las áreas de los picos de interés y se han calculado las razones elementales corrigiendo por las secciones eficaces de ionización correspondientes.

La cuantificación de los elementos de mayor interés se ha realizado con otras técnicas, por ejemplo, la espectrometría alfa o la combinación de PIXE y RBS. Sin embargo, usar esta técnica de microanálisis por rayos X, permite fácilmente, despejar las posibles dudas que pueden surgir acerca de si lo que se identifica mediante la señal de electrones retrodispersados como zonas de Z alta, en realidad son o no agregados de Pu y U, ya que podrían ser simplemente áreas orientadas privilegiadamente respecto al detector, al ser las muestras objeto de estudio no planas.

La resolución espacial de los rayos X es bastante peor que la obtenida con electrones secundarios. Como resultado de esto, una característica de la muestra lo suficientemente grande

para ser observada con la señal de secundarios puede no ser suficientemente grande como para contener todo el volumen de interacción del que emanan los rayos X. Por otra parte, el haz de electrones al penetrar en la muestra causa la emisión de rayos X desde regiones de la superficie o de regiones cercanas, que pueden tener diferente composición que las del punto de incidencia del haz. En la figura 4.19 pueden observarse las regiones del volumen de interacción de las que provienen cada una de las señales estudiadas en este trabajo y el resto de las que pueden producirse al interaccionar el haz de electrones con la muestra. A partir de esta figura se puede tomar una idea cualitativa de las diferencias que existen en las resoluciones características de cada una de las señales.

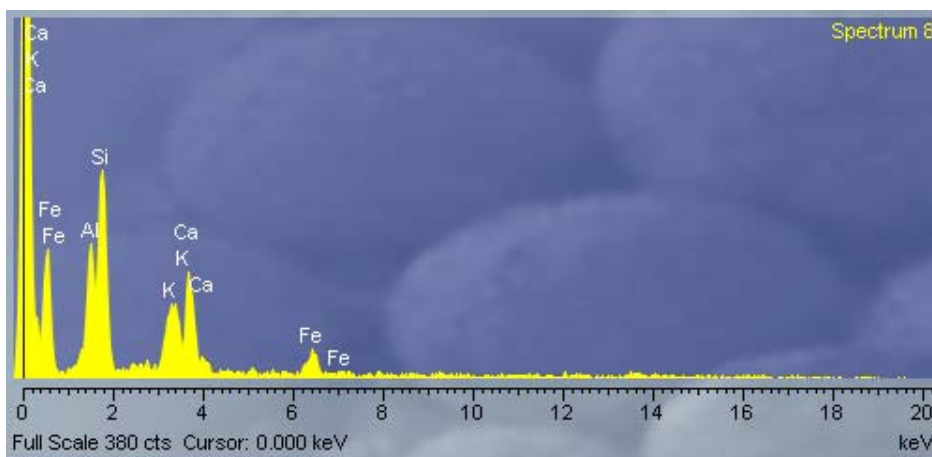


**Figura 4.19.- Volumen de interacción del haz en la muestra y regiones de formación de las distintas señales.**

El volumen de generación de rayos X depende de la densidad de la muestra y de las líneas de los electrones involucrados en la emisión del rayo X (el volumen será mayor para las líneas más externas). En el estudio llevado a cabo con las muestras de Palomares, el plutonio y el uranio se han identificado por sus emisiones  $L_{\alpha}$  (14.28 keV y 13.61 keV respectivamente) y  $L_{\beta}$  (18.28 keV y 17.22 keV respectivamente), ya que para conseguir una emisión K de estos elementos haría falta un haz más energético que el que se puede conseguir en el microscopio utilizado (la energía del haz utilizada en este trabajo ha sido de 30 keV), y las emisiones M son coincidentes en energía para los dos elementos, y coinciden además con las líneas K de un elemento mayoritario en los suelos, el potasio. Atendiendo a ello, el volumen de generación de rayos X para U y Pu sería en un principio mayor que para otros elementos como el Si o el Al. Sin embargo, la densidad de las partículas calientes es tan alta que la diferencia en los volúmenes de generación de rayos X para los diferentes elementos carece de importancia, al corresponder los análisis realizados a estudios muy en la superficie.

La adquisición de un espectro de rayos X correspondiente a una muestra bombardeada con un haz de electrones es muy rápida, obteniéndose buenas estadísticas normalmente en intervalos de tiempo del orden de minutos. Un espectro típico correspondiente a una muestra de suelo de Palomares sin la presencia de partículas calientes es el mostrado en la Figura 4.20.

En dicho espectro, una vez adquirido, se han identificado los picos. Esta identificación se puede realizar de forma manual o automática.



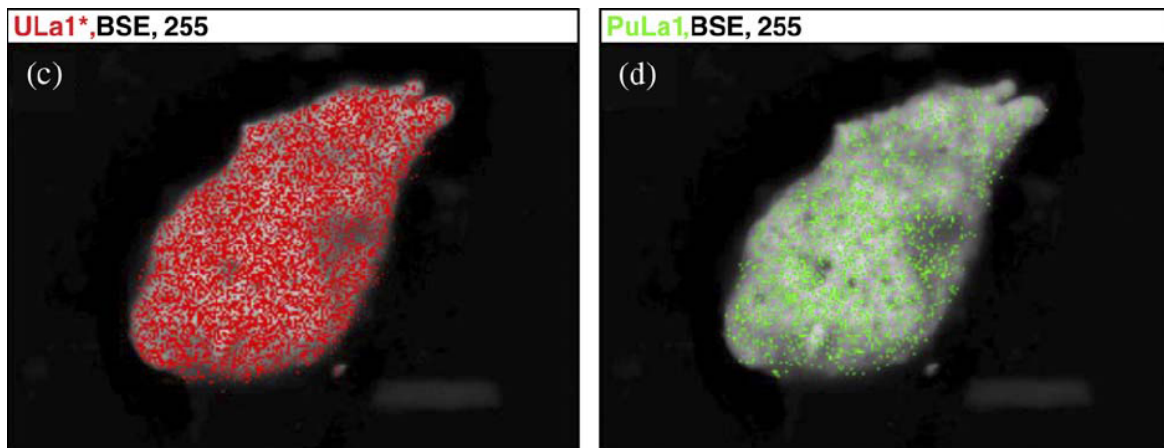
**Figura 4.20:** Espectro de rayos X obtenido analizando una muestra de suelo de Palomares. Este trabajo.

Concluiremos este capítulo indicando que otra manera de presentar la información obtenida mediante la detección de los rayos X característicos emitidos por los distintos elementos de la muestra al excitarse durante el paso del haz de electrones es el “mapping” o mapeado.

Un mapping en este caso, da información cualitativa sobre la distribución de intensidades de los rayos X recogidos de la región de la muestra seleccionada. El valor de la escala de grises utilizado en cada píxel de un mapa digital depende simplemente del número de rayos X con una determinada energía que hayan llegado al detector desde el punto equivalente de la muestra durante el barrido. Si estos mapas se colorean asociando un color a una energía determinada (en realidad se trata de un rango estrecho de energías), y distinta intensidad según el número de rayos X de ese rango de que lleguen, y ningún color (o negro) cuando no llega ninguno, se pueden obtener diferentes mapas de colores, donde cada uno corresponde a una energía de rayos X característica (es decir a un elemento). Esto permite comparar las distribuciones espaciales de los distintos elementos sobre la muestra, siempre teniendo presente que en su aplicación a nuestras partículas calientes, y por su elevada densidad, estas distribuciones espaciales corresponderán prácticamente a las superficies de las partículas.

Un resultado típico de mapping de rayos X, obtenido por otros autores analizando una partícula caliente previamente aislada de una muestra sedimentaria de Thule es mostrado en la

Figura 4.21. Se muestran en dicha Figura los mapas obtenidos para el U y el Pu que indican la presencia de estos elementos sobre toda la superficie de la partícula.



**Figura 4.21.- Mapas de rayos X correspondientes a los elementos uranio (c) y plutonio (d) superpuestos sobre la imagen de electrones retrodispersados de una partícula caliente de Thule. O.C. Lind et al., 2005.**

#### 4.4- BIBLIOGRAFÍA

- [1] LEHRITANI HAMINE M. (2012) *Determinación de isótopos de Uranio y Torio en muestras ambientales por espectrometría alfa: Solución de problemas metodológicos y aplicaciones medioambientales*. Tesis Doctoral.
- [2] KNOLL G. F. (1989), *Radiation detection and measurement*, John Wiley&Sons, Inc.
- [3] VIOQUE I. (2002) *Elementos transuránicos en un sistema acuático continental europeo afectado por acidificación*. Tesis doctoral.
- [4] <http://www.iaea.org/programmes/ripc/physics/software>
- [5] CAPOTE NOY R., GARCÍA-TORAÑO E., MAINEGRA E., LÓPEZ.E. (2004) *The WinAlpha code for the analysis of alpha-particle spectra*. NUCL INSTRUM METH A 525 (3), 522.
- [6 ] ISOZUMI.Y. (1985)*Uncertainties in the  $\chi^2$  fit for nuclear radiation spectra*. NUCL INSTRUM METH A 235 (1), 164.
- [7] HURTADO S., JIMÉNEZ-RAMOS M.C., VILLA M., VIOQUE I., MANJÓN G., GARCÍA-TENORIO R. (2008) *Numerical analysis of alpha spectra using two different codes*. APPL RADIAT ISOTOPES 66 808-812.
- [8] CHAMIZO E., JIMÉNEZ-RAMOS M.C., WACKER L., VIOQUE I., CALLEJA A., GARCÍA LEÓN M., GARCÍA-TENORIO R. (2008) *Isolation of Pu-isotopes from environmental samples using ion chromatography for accelerator mass spectrometry and alpha spectrometry* ANAL CHIM ACTA 606, 239-245.
- [9] POTTS P. J. (1987) *A Handbook of Silicate Rock Analysis*. Blackie.
- [10] GOLDSTEIN J., NEWBURY D., ECHLIN P., JOY D., ROMING A.D., LYMAN C., FIORI C. y LIFSHIN E. (1992) *Scanning Electrón Microscopy and X-Ray Microanalysis* Plenum Press.
- [11] MORING M., IKÄHEIMONEN T. K., PÖLLÄNEN R., ILUS E., KLEMOLA S., JUHANOJA J., ERIKSSON M.. (2001) *Uranium and plutonium containing particles in a sea sediment sample from Thule, Greenland*. J RADIOANAL NUCL CH Vol. 248, No. 3.623–627.



- [12] ERIKSSON M., LJUNGGREN K. , HINDORF C.. *Plutonium hot particle separation techniques using real-time digital image systems* (2002). NUCL INSTRUM METH A 488, 375–380.
- [13] PÖLLÄNEN R., IKÄHEIMONEN T.K., KLEMOLA S., JUHANOJA J. (1999) *Identification and analysis of a radioactive particle in a marine sediment sample*. J ENVIRON RADIOACTIV 45 149-160.
- [14] RUSS J.C., (1984) *Fundamentals of Energy Dispersive X-ray Analysis*, (308) Butterworths
- [15] LIND O.C., SALBU B., JANSSENS K., PROOST K., DAHLGAARD H. (2005) *Characterization of uranium and plutonium containing particles originating from the nuclear weapons accident in Thule, Greenland, 1968* . J ENVIRON RADIOACTIV, 81, N° 1, 21-32.

## Capítulo 5:

# TRANSURÁNIDOS Y PARTÍCULAS CALIENTES EN LOS SUELOS DE PALOMARES.

---

### 5.1- MUESTREO

Como paso previo y esencial para el desarrollo de la investigación expuesta en este trabajo se llevó a cabo una campaña de muestreo de suelos superficiales en áreas cercanas a la población de Palomares y presumiblemente afectadas por la contaminación dispersada en el accidente. El plan de muestreo se diseñó teniendo en cuenta los objetivos principales perseguidos en lo concerniente a Palomares. Estos son fundamentalmente: conocer la distribución espacial de la contaminación remanente en la zona, es decir, las zonas más y menos contaminadas, caracterizar isotópicamente los elementos transuránidos presentes en las muestras (U, Pu y Am) y por último, comprobar la existencia de partículas calientes.

Con estas finalidades se requiere que el muestreo recoja un número suficiente de muestras que sean representativas de los alrededores de los puntos de impacto de las bombas 2 y 3, que son las que se fragmentaron. Además, era importante tener muestras lo suficientemente activas como para determinar todos los cocientes isotópicos de interés a través del uso de distintas técnicas con límites de detección más o menos restrictivos. Por otro lado, la obtención de muestras que contuvieran partículas calientes era una de las finalidades del muestreo, ya que la forma físico-química del Pu y del U presentes en este tipo de contaminación podría ser distinta de la que corresponde a los aerosoles que también forman parte del suelo como contaminantes, y esto es necesario conocerlo para obtener una caracterización completa de la contaminación remanente y de los impactos asociados a la misma.

Para elegir los puntos de muestreo con ánimo de alcanzar todos nuestros objetivos se partió de los estudios previos realizados en la zona que pueden encontrarse en la bibliografía. Así, en los lugares donde en el mapa de contaminación inicial y donde otros trabajos posteriores

[1] mostraban máximos de actividad se recogieron el mayor número de muestras. Principalmente las zonas muestreadas se sitúan al oeste y al este del municipio de Palomares.



**Figura 5.1:** Fotos descriptivas del muestreo realizado en el entorno de Palomares.

La localización de los puntos de muestreo se detalla en la Figura 5.2, donde el mapa del entorno de Palomares se amplía en su parte oeste por ser la zona en la que la densidad espacial de puntos de muestreo es mayor, además de ser la zona de más interés radioecológico, ya que es donde se han medido los mayores niveles de radiactividad. En el plano pueden distinguirse las tres subzonas en que se ha dividido para nuestro estudio el área total analizada. Las coordenadas concretas de los 26 puntos muestreados se recogen en la Tabla 5.1.



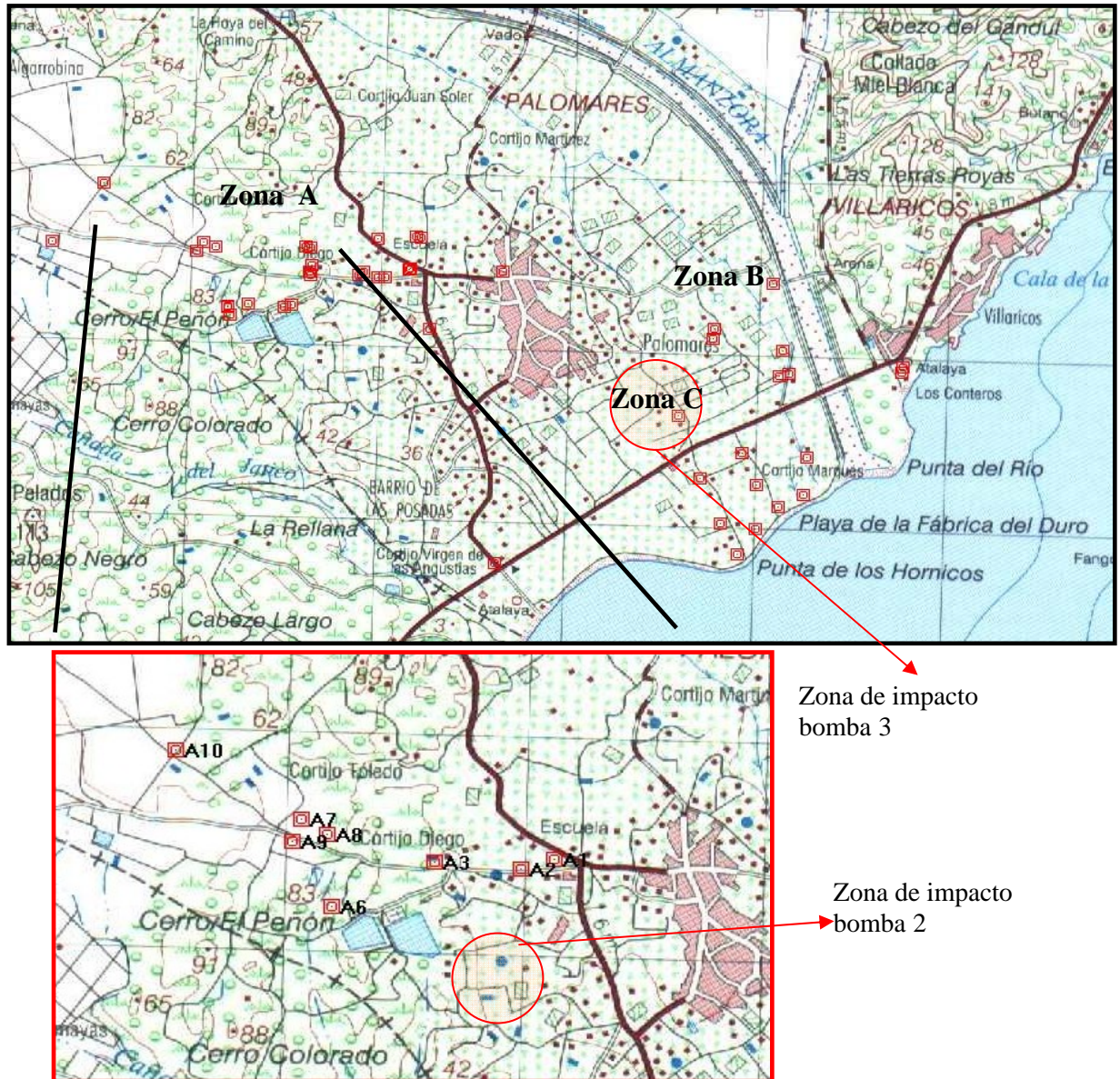


Figura 5.2: Plano de Palomares indicando los puntos muestreados y las zonas en las que se ha dividido el estudio.

Muestra	LATITUD	LONGITUD
A1	N37° 14.965'	O 1° 48.229'
A2	N37° 14.939'	O 1° 48.345'
A3	N37° 14.943'	O 1° 48.588'
A6	N37° 14.843'	O 1° 48.880'
A7	N37° 15.039'	O 1° 48.968'
A8	N37° 15.026'	O 1° 48.928'
A9	N37° 15.014'	O 1° 48.994'
A10	N37° 15.221'	O 1° 48.331'
A11	N37° 15.036'	O 1° 48.512'
A12	N37° 15.134'	O 1° 48.707'
B1	N37° 14.760'	O 1° 47.139'
B2	N37° 14.792'	O 1° 47.138'
B3	N37° 14.935'	O 1° 46.930'
B4	N37° 14.726'	O 1° 46.890'
B5	N37° 14.656'	O 1° 46.868'
B6	N37° 14.520'	O 1° 47.262'
C1	N37° 14.090'	O 1° 47.043'
C3	N37° 14.280'	O 1° 46.808'
C4	N37° 14.397'	O 1° 46.799'
C5	N37° 14.408'	O 1° 47.031'
C6	N37° 14.306'	O 1° 46.975'
C7	N37° 14.187'	O 1° 47.102'
C8	N37° 14.325'	O 1° 47.179'

**Tabla 5.1: Coordenadas de los puntos de muestreo. Todas las muestras recogidas fueron de suelo.**

A continuación se describen brevemente las tres zonas estudiadas.

**-Zona A: “Cementerio”**

Fundamentalmente afectada por la explosión convencional de la bomba número 2. Alrededor del cementerio se han recogido muestras en distintas localizaciones. Por ejemplo, las muestras A6, A8 y A9 provienen de las cimas de colinas bajas, el punto A6 corresponde concretamente a una loma cercana a las balsas de agua que se realizaron en los años 80 en una de las zonas que se revelaban como más contaminadas en los estudios del CIEMAT. Otros puntos de esta zona se encuentran próximos a un campo de golf o pertenecen a parcelas próximas al colegio. Estos puntos se escogieron por encontrarse publicados altos valores de

concentraciones de actividad en los aerosoles recogidos por el CIEMAT en los captadores que tienen ubicados en la zona. Es importante destacar que los suelos de la Zona A son suelos no dedicados a la producción agrícola y por lo general no perturbados<sup>1</sup>.

**-Zona B: “El Maíz”**

Esta Zona como la Zona C están afectadas por la explosión de la bomba número 3. Los puntos de muestreo están limitados por la carretera que va de Vera a Villaricos, Palomares y el río Almanzora. Esta zona es agrícola, por lo que los suelos allí recogidos han sido arados y mezclados de forma periódica desde el accidente (y tras las labores de limpieza). Además, esta Zona se caracteriza por la alta presencia de invernaderos para el cultivo intensivo.

**-Zona C: “El Marqués”**

Esta Zona está más próxima al punto de impacto de la bomba 3 que la Zona B, y situada igualmente al Este de Palomares. Está delimitada por el río Almanzora y por la playa. Los suelos recogidos son también suelos agrícolas, por lo tanto perturbados. En esta Zona se recogieron algunas muestras de algas con el objeto de verificar si había contaminación procedente del accidente en otro medio distinto del terrestre. Las especies recogidas fueron: *Fucus Espiralis* y *Halopteris Scoparias*.

En la Zona A se recogió el mayor número de muestras, ya que como se dijo anteriormente corresponde a la zona en la se han publicado los valores de actividad residual más altos. Es por lo tanto necesario un gran número de puntos de muestreo para evaluar la heterogeneidad de la contaminación en el área. Además, en la búsqueda de partículas calientes hay que considerar que en esta zona es donde la probabilidad de éxito es mayor. En cuanto a la posibilidad de realizar un muestreo superficial o en profundidad nos inclinamos por la primera opción. Esto es porque en el caso de los suelos no perturbados la contaminación se espera encontrar en los primeros 5 centímetros del suelo y en el caso de los perturbados la movilización de los elementos transuránidos es consecuencia de actividades antropogénicas, en ningún caso nos daría información de la migración natural de estos elementos.

En cada punto de muestreo, se colectó de forma manual el suelo correspondiente a una superficie cuadrada de 0.25 m<sup>2</sup> hasta una profundidad de cinco centímetros. También en zonas adyacentes a los puntos de muestreo se tomaron testigos cilíndricos de suelo de 15 cm de profundidad con el objetivo de determinar con suficiente precisión la densidad del suelo en cada punto y poder así obtener la deposición por unidad de área (en Bq/m<sup>2</sup>) de los isótopos posteriormente medidos: <sup>241</sup>Am, <sup>239+240</sup>Pu y <sup>238</sup>Pu.

---

<sup>1</sup> Estos suelos tras el accidente sufrirían las labores de limpieza, por lo que en 1966 sí que se removerían y lavarían para diluir la contaminación, cuando decimos que son no perturbados nos referimos a que no se han realizado otras labores de carácter antropogénico desde entonces en la mayoría de ellos.

Las muestras de suelo colectadas no fueron sometidas in-situ a ningún tratamiento específico. Únicamente fueron guardadas en bolsas de plástico y convenientemente identificadas. Una vez trasladadas al laboratorio se procedió a su secado al aire (sin uso de estufas) para evitar alteraciones en las formas físico-químicas en las que la contaminación por elementos transuránicos se encuentra presente en los suelos y se realizó la eliminación manual de las piedras de gran tamaño. Por último se realizó la homogeneización mecánica de cada una de las muestras, homogeneización que podemos indicar que evaluamos realizada a escala macroscópica.

Finalmente indicaremos que para la determinación de las densidades a partir de los testigos de suelo cilíndricos se procedió a su desecación no forzada al aire, esperándose hasta que se observó que la masa de los testigos fuera estable, es decir, hasta que el suelo estuviera lo suficientemente seco como para que su contenido en agua fuera despreciable. Los valores encontrados están comprendidos entre 1000 y 1900 kg/m<sup>3</sup>.

## 5.2-NIVELES DE <sup>241</sup>Am

El estudio radiométrico de los suelos colectados se comenzó mediante el análisis por espectrometría gamma de un total de seis a ocho alícuotas por cada uno de los puntos de muestreo. La geometría de medida escogida para todas estas medidas ha sido la geometría Petri (recipientes cilíndricos de 9 cm de diámetro y 1.3 cm de altura), y la cantidad de muestra ha oscilado siempre alrededor de los 50 g.

A través de la aplicación de esta técnica, el objetivo perseguido era identificar y cuantificar la presencia de <sup>241</sup>Am en las alícuotas analizadas a través de su emisión gamma de 59.5 keV (35%).

El <sup>241</sup>Am es un elemento transuránico, con origen antropogénico, de periodo de semidesintegración 432 años y emisor alfa y gamma, del que se conoce que no es deseable su presencia como parte del material fisionable de una bomba termonuclear, hasta el punto de ser considerado como elemento contaminante en los núcleos fisionables [2]. Es por ello esperable, que su concentración fuera nula o muy baja en el momento en que se produjeron las explosiones convencionales de las bombas involucradas en el accidente de Palomares (1966) y la dispersión de su material fisionable en la zona. No obstante, al ser este radionucleido descendiente directo del <sup>241</sup>Pu (emisor beta, T<sub>1/2</sub> = 14.4 años), elemento sí presente en actividades considerables en las bombas termonucleares, las actividades de <sup>241</sup>Am en la zona contaminada han ido incrementándose progresivamente a lo largo del tiempo hasta alcanzar niveles bastante significativos en la actualidad (como veremos posteriormente en este mismo capítulo se han obtenido recientemente razones de actividades <sup>239+240</sup>Pu/<sup>241</sup>Am en el rango 6-7, analizando partículas calientes con origen en el accidente de Palomares).

En definitiva, es la presencia de plutonio con origen en el accidente de Palomares en las muestras de suelo analizadas lo que explica que se pueda encontrar en la actualidad  $^{241}\text{Am}$  en las mismas. O dicho de otra manera, saber que en la actualidad la actividad de  $^{241}\text{Am}$  en una muestra de suelo de Palomares es elevada equivale a tener la certeza de que hay una importante contaminación de plutonio en la misma. Puede utilizarse así el  $^{241}\text{Am}$  en los suelos de Palomares y su entorno como huella identificativa de su posible contaminación debida al accidente (ver capítulo 4).

Los valores obtenidos en las determinaciones realizadas de  $^{241}\text{Am}$  en las tres zonas muestreadas, se encuentran compilados en la Tabla 5.2. Los resultados obtenidos en cada una de las alícuotas medidas son expresados en concentraciones de actividad ( $\text{Bq/kg}$ ) así como en actividad depositada por unidad de área ( $\text{Bq/m}^2$ ), para cuyo cálculo se ha empleado la densidad determinada en el laboratorio para cada testigo de suelo.

Es de reseñar que mediante la realización de estas medidas se ha perseguido cubrir tres objetivos fundamentales:

- a) Tener una noción clara de cuales son las zonas en el entorno de Palomares en las que permanece todavía una considerable contaminación por transuránidos debido al accidente,
- b) Comprobar mediante la medida de diversas alícuotas de una misma muestra de suelo el carácter discreto (partículas calientes) u homogéneo de la contaminación remanente, e
- c) Identificar, si es posible, alícuotas de suelos susceptibles de contener partículas calientes de alta actividad, para posteriormente proceder a la realización de labores de búsqueda, aislamiento, identificación y caracterización de estas partículas.

Estos objetivos se han cubierto con creces procediendo a realizar medidas durante intervalos de tiempo cortos (oscilaron entre 30 minutos y 6 horas). Ello nos ha permitido la realización de un elevado número de medidas (un total de 110 alícuotas de suelos fueron analizadas). No obstante, esta estrategia obviamente también presenta algún inconveniente entre los que destaca la alta imprecisión de las determinaciones realizadas en las alícuotas que presentaban una baja o muy baja contaminación de  $^{241}\text{Am}$ . No deben así extrañar las muy altas imprecisiones obtenidas por ejemplo en las medidas de las alícuotas correspondientes a las zonas B y C donde la contaminación por trasuránidos observada es bastante pequeña.

Los datos mostrados en la Tabla 5.2 reflejan en primer lugar que los niveles de contaminación de  $^{241}\text{Am}$  en el entorno de Palomares dependen enormemente de la zona que estudiemos. Los valores más altos de contaminación se observan en la zona A, particularmente en los puntos de muestreo de esa zona más cercanos a la población con unos valores de deposición por unidad de área dos o tres ordenes de magnitud superiores a los que podrían ser esperados si el origen de este radionucleido en los suelos fuera el fallout asociado a las pruebas



nucleares atmosféricas realizadas esencialmente a mitad del siglo pasado por las grandes potencias ( $25\text{Bq/m}^2$ , [3]). Se observa también como en la misma zona A, los niveles de contaminación van decreciendo conforme nos alejamos de la población, hasta obtenerse valores muy bajos y típicos de suelos no afectados por ninguna fuente accidental de este elemento.

Zona A ("Cementerio")				
Muestra	$^{241}\text{Am}(\text{Bq/kg})$	$\sigma_{^{241}\text{Am}}(\text{Bq/kg})$	$^{241}\text{Am}(\text{Bq/m}^2)$	$\sigma_{^{241}\text{Am}}(\text{Bq/m}^2)$
A1-1	7.3	0.6	990	80
A1-2	5.30	0.14	720	19
A1-3	201	3	27300	410
A1-4	7	5	891	740
A1-5	24.4	1.1	3300	140
A1-6	8	5	1030	700
A2-1	80.5	2.1	10800	300
A2-2	123.0	2.0	16600	300
A2-3	82.7	2.0	11100	300
A2-4	1200	30	157200	4000
A2-5	52.3	1.4	7030	190
A2-6	32.3	0.9	4340	120
A3-1	164	5	23800	800
A3-2	21.1	0.7	3000	90
A3-3	6	4	878	600
A3-4	49	6	7130	900
A3-5	nd	nd	nd	nd
A3-6	63	1	9060	170
A6-1,2,3,4,5,6,8	nd	nd	nd	nd
A6-7	6	4	1090	800
A6-9	25	4	4690	700
A7 (4), A8 (5), A9(4) A10 (7), A11 (4), A12 (4)	nd	nd	nd	nd
A12-5	15	5	1830	600

Zona B ("El Maíz")				
Muestra	$^{241}\text{Am}(\text{Bq/kg})$	$\sigma_{^{241}\text{Am}}(\text{Bq/kg})$	$^{241}\text{Am}(\text{Bq/m}^2)$	$\sigma_{^{241}\text{Am}}(\text{Bq/m}^2)$
B1-1,2,4,5,6,7	nd	nd	nd	nd
B1-3	83	8	15620	1400

<b>B2-1,2,3,5</b>	nd	nd	nd	nd
<b>B2-4</b>	19	5	2430	600
<b>B2-6</b>	12	5	1640	700
<b>B3-1,2,6,7</b>	nd	nd	nd	nd
<b>Zona B ("El Maíz")</b>				
<b>Muestra</b>	<b><sup>241</sup>Am(Bq/kg)</b>	<b><math>\sigma_{241Am}</math>(Bq/kg)</b>	<b><sup>241</sup>Am(Bq/m<sup>2</sup>)</b>	<b><math>\sigma_{241Am}</math>(Bq/m<sup>2</sup>)</b>
<b>B3-3</b>	9	4	1270	700
<b>B3-4</b>	5	3	719	400
<b>B3-5</b>	20	5	3040	700
<b>B4-1,2,3,4,7</b>	nd	nd	nd	nd
<b>B4-5</b>	8	4	1160	600
<b>B4-6</b>	9	4	1380	600
<b>B5-1,2,3,4,5,6,7,8</b>	nd	nd	nd	nd
<b>B6-1,3,4,5</b>	nd	nd	nd	nd
<b>B6-2</b>	8	4	866	400
<b>Zona C ("El marqués")</b>				
<b>C1-(3), C4-(5), C5 (4)</b>	nd	nd	nd	nd
<b>C3-1,6</b>	nd	nd	nd	nd
<b>C3-5</b>	9	5	1080	600
<b>C3-1H</b>	1.9	0.9	221	100

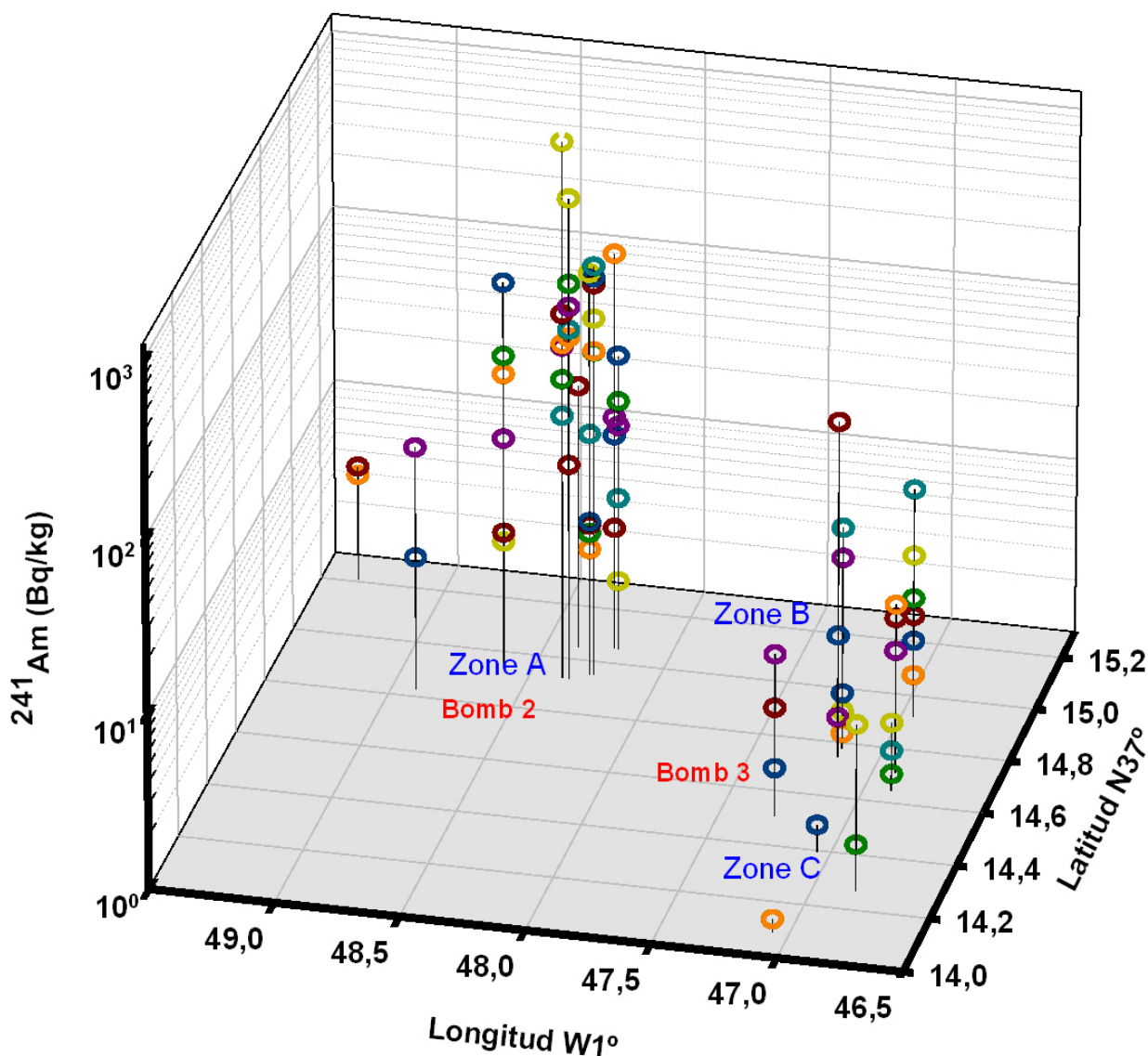
Tabla 5.2: Resultados de <sup>241</sup>Am, expresados en Bq/kg y en Bq/m<sup>2</sup> obtenidos en a través de la medida por espectrometría gamma de alícuotas de los suelos superficiales colectados en las zona A, B y C. La abreviatura “nd” significa no detectado, entendiéndose por *no detectado* que la actividad de la muestra es menor que 1Bq/kg (Actividad Mínima Detectable, AMD).

Los niveles de contaminación de <sup>241</sup>Am observados en las zonas B y C son claramente inferiores a los observados en las muestras más contaminadas de la zona A. Ello podría atribuirse en un principio a la distribución original de la “nube radioactiva”, influenciada notablemente por la dirección de los vientos dominantes inmediatamente después del accidente, pero fundamentalmente creemos que debe ser asociado al uso del suelo dado en estas zonas. Mientras que en la zona A, los suelos muestreados corresponden fundamentalmente a suelos no perturbados, que por lo tanto mantienen la huella del accidente en sus primeros centímetros, los suelos de las zonas B y C, corresponden a suelos agrícolas, que son arados y mezclados periódicamente hasta profundidades cercanas a los 30 centímetros. Ello hace que en estas zonas la posible contaminación por transuránidos se haya homogeneizado, y por lo tanto diluido, en

los primeros 25-30 cm de profundidad. Es necesario recordar que incluso en estos suelos agrícolas sólo se tomaron los cinco centímetros superiores de suelo.

Otra de las conclusiones fundamentales que se pueden obtener a la vista de los resultados mostrados en la Tabla 5.2, es la existencia de nítidas heterogeneidades en los niveles de contaminación por  $^{241}\text{Am}$  observados en alícuotas de una misma muestra de suelo. Basta indicar por ejemplo que en la medida de seis alícuotas de la muestra de suelo colectada en el punto A-2 se han obtenido actividades específicas de 32, 52, 80, 83, 123, y 1171 Bq/kg respectivamente. Teniendo presente que las muestras de suelo fueron previamente homogeneizadas macroscópicamente, estos datos avalan comentarios previos indicando que una fracción considerable de la contaminación remanente se encuentra distribuida en forma discreta en la zona, es decir en forma de partículas calientes. Precisamente a partir de las alícuotas con altas actividades de  $^{241}\text{Am}$  se inició la búsqueda de partículas calientes para su posterior estudio, al ser uno de los objetivos fundamentales de este trabajo.

En la Figura 5.3 se representan gráficamente los resultados recogidos en la Tabla 5.2.



**Figura 5.3: Resultados de  $^{241}\text{Am}$ , expresados en Bq/kg obtenidos en a través de la medida por espectrometría gamma de alícuotas de los suelos superficiales colectados en las zona A, B y C.**

Para obtener más datos de la zona A y ver la reproducibilidad de los resultados en algunos puntos, así como para comprobar si al otro lado de las balsas construidas cerca del punto de impacto de la bomba número dos, los niveles de contaminación eran parecidos, se recogieron muestras de suelo superficial en estas dos zonas en una campaña breve un año después de la primera. En esta ocasión no se recogieron testigos por lo que no se calcularon valores de deposición. Además, se tomaron algunas muestras de algas de las que se hablará en el siguiente apartado. De la zona A se tomaron muestras de los puntos A1 y A2, se volvió a las mismas coordenadas que aparecen en la tabla 5.1 para esos puntos y además se recogieron suelos y algas en otras localizaciones (Zona D):

Muestra	LATITUD	LONGITUD	
<b>C2</b>	N37° 14.169'	O 1° 46.979'	Algas-Fucus Espiralis
<b>C9</b>	N37° 14.679'	O 1° 46.458'	Algas-Halopteris Scoparia
<b>C9b</b>	N37° 14.679'	O 1° 46.458'	Algas- Fucus Espiralis
<b>D1</b>	N37° 15.0672	O 1° 48.2063	Suelos
<b>D2</b>	N37° 15.0650	O 1° 48.1895	"
<b>D3</b>	N37° 15.0587	O 1° 48.3464	"
<b>D4</b>	N37° 14.9552	O 1° 48.3961	"
<b>D7</b>	N37° 14.9734	O 1° 48.5796	"
<b>D8</b>	N37° 15.0308	O 1° 48.6040	Suelos
<b>D9</b>	N37° 15.0289	O 1° 48.5880	"
<b>D10</b>	N37° 14.9438	O 1° 48.4120	"
<b>D11</b>	N37° 14.7782	O 1° 48.1564	"

**Tabla 5.3: Coordenadas de los puntos de muestreo de la segunda campaña.**

En esta ocasión las concentraciones de  $^{241}\text{Am}$  fueron las siguientes:

<b>Zona A ("Cementerio")</b>		
<b>Muestra</b>	<b><math>^{241}\text{Am}(\text{Bq/kg})</math></b>	<b><math>\sigma_{^{241}\text{Am}}(\text{Bq/kg})</math></b>
<b>A1-1</b>	174	15
<b>A1-2</b>	72	16
<b>A1-3</b>	111	21
<b>A1-4</b>	72	19
<b>A1-5</b>	219	3
<b>A1-6</b>	190	23
<b>A2-1</b>	137	7
<b>A2-2</b>	17	13
<b>A2-3</b>	91	19
<b>A2-4</b>	563	7
<b>A2-5</b>	185	21
<b>A2-6</b>	101	18

<b>Zona D (Puntos nuevos 2002)</b>		
<b>Muestra</b>	<b><math>^{241}\text{Am}(\text{Bq/kg})</math></b>	<b><math>\sigma_{^{241}\text{Am}}(\text{Bq/kg})</math></b>
<b>D1-1,5</b>	nd	nd
<b>D1-2</b>	17	9
<b>D1-3</b>	21	12
<b>D1-4</b>	nd	nd
<b>D1-6</b>	186	11
<b>D2-1</b>	nd	nd
<b>D2-2</b>	27	10
<b>D2-3</b>	nd	nd
<b>D2-4</b>	49,4	12,3
<b>D2-5</b>	nd	nd
<b>D2-6</b>	20	11
<b>D3-1,2,4,5,6</b>	nd	nd
<b>D3-3</b>	32	9

Tabla 5.4: Resultados de  $^{241}\text{Am}$ , expresados en Bq/kg y en Bq/m<sup>2</sup> obtenidos en a través de la medida por espectrometría gamma de alícuotas de los suelos superficiales colectados en las zona A y D. AMD~ 1Bq/kg; nd: no detectado.

Como puede verse en la tabla anterior, las conclusiones obtenidas a partir de los análisis de muestras de la Zona A, recogidas en el primer muestreo, son coherentes con lo encontrado en las muestras de esta misma zona tomadas en la segunda campaña, es decir, son reproducibles. Y respecto a la Zona D no sólo cabe indicar que los niveles de contaminación son como los comentados para las Zonas B y C.

### **5.3-CONCENTRACIONES DE $^{239+240}\text{Pu}$ Y COCIENTES ISOTÓPICOS $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ ASOCIADOS**

Cuando se liberan elementos radiactivos a la naturaleza, bien de forma accidental o de forma controlada, estudiar cómo evolucionan éstos en los compartimentos naturales afectados es esencial para poder realizar un control radioecológico óptimo. Este comportamiento depende de un gran número de factores, aunque fundamentalmente podemos destacar uno: la forma físico-química en la que estos elementos radiactivos se encuentran en el momento de su entrada en la naturaleza. Adicionalmente es muy importante la caracterización de su composición isotópica para poder determinar de forma unívoca su huella y poder discernir y analizar su comportamiento radioecológico eliminando posibles interferencias originadas por otras fuentes simultáneas de contaminación.

En cuanto a la forma físico-química en la que el plutonio entró a formar parte en los suelos de Palomares, ya hemos obtenido evidencias que muestran que es dual. Por un lado se formó una nube de óxido de plutonio tras las explosiones que generó contaminación en forma de aerosoles, y por otro lado, trozos de material fisible se dispersaron en un área extensa de esta población. En particular los resultados mostrados en el apartado anterior avalan la presencia de una fracción de la contaminación por trasuránidos originada en el accidente de Palomares como “partículas calientes”, algunas de las cuales como mostraremos a continuación en este mismo capítulo han sido aisladas, identificadas y caracterizadas.

Respecto a la caracterización de la composición isotópica de la fuente de contaminación en Palomares, mostraremos a continuación un conjunto de resultados correspondientes a la determinación de los niveles de  $^{239+240}\text{Pu}$  y  $^{238}\text{Pu}$  en alícuotas de algunos de los suelos colectados en el entorno de Palomares, que además de volver a ratificar la presencia de trazas de plutonio con origen en el accidente en forma particulada nos han permitido determinar el cociente isotópico  $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$  característico de las bombas termonucleares que experimentaron su explosión convencional en la zona.

En la Tabla 5.5, se muestran los resultados correspondientes a las concentraciones de actividad (Bq/kg) y actividades depositadas por unidad de área (Bq/m<sup>2</sup>) de  $^{239+240}\text{Pu}$

determinadas en alícuotas de suelos tomadas en las zonas A, B y C. Estas determinaciones se realizaron mediante la aplicación de la técnica de espectrometría alfa, tras proceder a la disolución de las muestras, a la extracción y purificación del plutonio presente en ellas y a su deposición en finas láminas por el método de electrodeposición. Los cálculos se han realizado aplicando el método de dilución isotópica, explicado en el Capítulo 4.

Los resultados obtenidos para  $^{239+240}\text{Pu}$  ratifican las conclusiones obtenidas con anterioridad al analizar los resultados de  $^{241}\text{Am}$ . Se observa así que los niveles de este radionucleido son más elevados en la zona A que en las zonas B y C, llegando a ser hasta dos órdenes de magnitud más altos que los esperados si la única fuente de este radionucleido fuera el fallout, 50-60 Bq/m<sup>2</sup> [3,4], en los puntos más cercanos a la población de Palomares (puntos A1, A2 y A3). Ello pone de manifiesto la existencia de una contaminación procedente de una fuente distinta al fallout originada por las pruebas nucleares, que no es otra obviamente que las bombas siniestradas tras el accidente de 1966. En los demás puntos de la zona A la actividad de  $^{239+240}\text{Pu}$  es claramente menor, siendo algunos de los valores hallados en los puntos de muestreo más alejados de la población incluso compatibles con los teóricamente esperables por fallout para la latitud de Palomares.

Zona A (cementerio)				
Muestra	$^{239+240}\text{Pu}(\text{Bq/kg})$			$^{239+240}\text{Pu}(\text{Bq/m}^2)$
A1-5	400	±	30	58000 ± 4000
A2-1	60	±	2	8200 ± 200
A2-2B	400	±	10	57000 ± 2000
A2-5	50	±	3	6400 ± 400
A3-2	30	±	2	4300 ± 300
A3-4	14	±	1	2100 ± 100
A6-3	1,6	±	0,2	300 ± 40
A6-9	1,4	±	0,1	260 ± 20
A7-1H	0,6	±	0,1	110 ± 10
A8-1H	0,13	±	0,02	21 ± 4
A9-1H	0,06	±	0,01	7 ± 2
A10-1H	0,16	±	0,02	25 ± 3
Zona B ("El Maíz")				
Muestra	$^{239+240}\text{Pu}(\text{Bq/kg})$			$^{239+240}\text{Pu}(\text{Bq/m}^2)$
B4-6	1,7	±	0,1	250 ± 10
B5-7	0,7	±	0,1	84 ± 6
Zona C ("El Marqués")				
C1	1,7	±	0,1	210 ± 8
C1-1H	0,6	±	0,1	80 ± 7
C3B	0,6	±	0,0	72 ± 6
C4	2,3	±	0,1	350 ± 10
C5-1HA	1,9	±	0,2	260 ± 20

Tabla 5.5: Resultados de  $^{239+240}\text{Pu}$  expresados en Bq/kg y Bq/m<sup>2</sup> en alícuotas de suelos superficiales colectados en las zonas A,B yC.

Los resultados obtenidos por otra parte analizando diferentes alícuotas de un mismo suelo (muy lejos de ser uniformes, ver por ejemplo los resultados obtenidos en las alícuotas analizadas del punto de muestreo A-2) vuelven a ratificar las conclusiones obtenidas previamente sobre la presencia de una fracción de la contaminación en forma particulada. Finalmente indicaremos, que también los resultados obtenidos en las zonas B y C son concordantes con la teoría de dilución y homogeneización de la contaminación originada por el accidente en los suelos agrícolas de esas zonas.

Llegado a este punto, podría pensarse que utilizando los resultados obtenidos en las alícuotas de suelo más contaminadas y mostrados en las Tablas 5.2 y 5.3, se podría determinar automáticamente a fecha actual la razón de actividades  $^{239+240}\text{Pu}/^{241}\text{Am}$  característica de la contaminación radiactiva dispersada por el accidente de Palomares. En las alícuotas más fuertemente contaminadas, la contribución a las actividades de  $^{239+240}\text{Pu}$  y  $^{241}\text{Am}$  debida al fallout asociado a las pruebas nucleares atmosféricas realizadas esencialmente a mitad del siglo pasado puede considerarse despreciable. La determinación precisa de este cociente de actividades sin embargo no es posible. Ello es debido a la presencia de una fracción considerable de la contaminación en forma discreta o particulada, y al hecho de que las determinaciones de  $^{241}\text{Am}$  se realizaron en alícuotas de ~ 50 gramos de masa (que corresponde a la masa del suelo contenido en una caja petri) mientras que las determinaciones de las actividades de  $^{239+240}\text{Pu}$  se realizaron utilizando una cantidad de materia claramente inferior (5 gramos, cogidos de los 50 gramos medidos mediante espectrometría gamma) ya que el método radioquímico de extracción y purificación de este elemento está optimizado para estas cantidades. Por lo tanto, a partir de los datos anteriores no se puede ofrecer un cociente  $^{239+240}\text{Pu}/^{241}\text{Am}$  correcto. Sin embargo, más adelante daremos datos del cociente  $^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu}/^{241}\text{Am}$  obtenido mediante espectrometría gamma de baja energía, así como valores de otros cocientes isotópicos de gran importancia como el  $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$  medidos con otras técnicas analíticas (ICP-MS, AMS y deconvolución de espectrometría alfa)

Por el contrario, en estas muestras y siguiendo el procedimiento radioquímico descrito, sí se ha podido caracterizar el cociente isotópico  $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$  asociado a la contaminación liberada en el accidente de Palomares a partir de las determinaciones realizadas en las alícuotas de suelo por espectrometría alfa. En las alícuotas de suelo más activas se pudo determinar por espectrometría alfa y con buena precisión las actividades de  $^{238}\text{Pu}$  adicionalmente a las de  $^{239+240}\text{Pu}$ , por lo que se pudo calcular sin problemas su cociente isotópico. Además, como se han medido ambos radionucleidos simultáneamente mediante la misma técnica y proceden de una misma alícuota, y ambos habrían experimentado obviamente el mismo proceso radioquímico al ser isótopos de un mismo elemento, no influye la distribución heterogénea de la contaminación en las muestras analizadas.

El cociente isotópico  $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$  presenta en la naturaleza valores característicos y diferentes entre sí, dependiendo del origen (fuente de contaminación) de este elemento. La medida por lo tanto de este cociente en muestras contaminadas por estos isótopos puede dar una



información clara sobre el origen de esta contaminación. Es así conocido, que mientras este cociente toma en la actualidad valores en torno a 0.03 cuando estos isótopos tienen su origen en el fallout atmosférico asociado a las pruebas nucleares realizadas a mitad del siglo pasado y al accidente del SNAP-9A [4-6], en el caso de provenir de material “gastado” en una central nuclear toma valores muy superiores (las emisiones asociadas al accidente de Chernobyl estaban caracterizadas por un cociente isotópico  $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$  igual a 0.4 [7]).

En la Tabla 5.6 se muestran los resultados obtenidos para el cociente isotópico  $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$  en aquellas alícuotas de los suelos de Palomares que por su actividad permitieron la determinación del  $^{238}\text{Pu}$  con buena precisión. Los valores obtenidos para este cociente son bastante uniformes, y totalmente concordantes con los encontrados por otros autores en la misma zona [8].

<b>Zona A (cementerio)</b>		
<b>Muestra</b>	<b><math>^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}</math></b>	
<b>A1-5</b>	0,017	$\pm$ 0,002
<b>A2-1</b>	0,015	$\pm$ 0,002
<b>A2-2B</b>	0,016	$\pm$ 0,001
<b>A2-5</b>	0,021	$\pm$ 0,005
<b>A3-2</b>	0,021	$\pm$ 0,005

**Tabla 5.6: Resultados del cociente isotópico  $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$  en las alícuotas de suelos de Palomares donde se ha podido determinar este cociente con precisión**

En el caso del denominado “plutonio grado bomba” (plutonio no fisionado utilizado en la construcción de armamentos nucleares) el valor del cociente isotópico  $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$  coincide con el obtenido en estas muestras de Palomares. Además, valores totalmente concordantes a los mostrados en la Tabla 5.6 se han obtenido en el otro escenario (Thule, Groenlandia) existente afectado por el mismo tipo de accidente [9], así como en la medida de alícuotas representativas del plutonio utilizado en la construcción de estas bombas [10]. Este cociente tan bajo, por otra parte, tiene su lógica atendiendo al hecho de que el objetivo teórico que se persigue en la construcción de este tipo de armamentos es la menor presencia posible de  $^{238}\text{Pu}$  en el material fisionable [8].

El gran inconveniente que tiene el uso de este cociente isotópico como huella de la fuente de contaminación, es que sólo presenta valores con incertidumbres aceptables (entre un 10-20 %) para muestras muy activas, esto es  $^{239+240}\text{Pu} > 10\text{Bq/kg}$ . Las incertidumbres asociadas a los cocientes  $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ , para actividades de  $^{239+240}\text{Pu}$  menores, que son la mayoría de las muestras de suelo que no contienen partículas calientes, son muy grandes, ya que la concentración de  $^{238}\text{Pu}$  es muy baja. Además, en el caso de que la concentración de plutonio sea del orden de la que se puede encontrar en muestras afectadas sólo por fallout el valor del cociente no tiene sentido porque el  $^{238}\text{Pu}$  está rozando el límite de detección de la técnica. Todo

esto puede observarse en la Figura 5.4. La parte sombreada en amarillo corresponde a los datos de la Tabla 5.6.

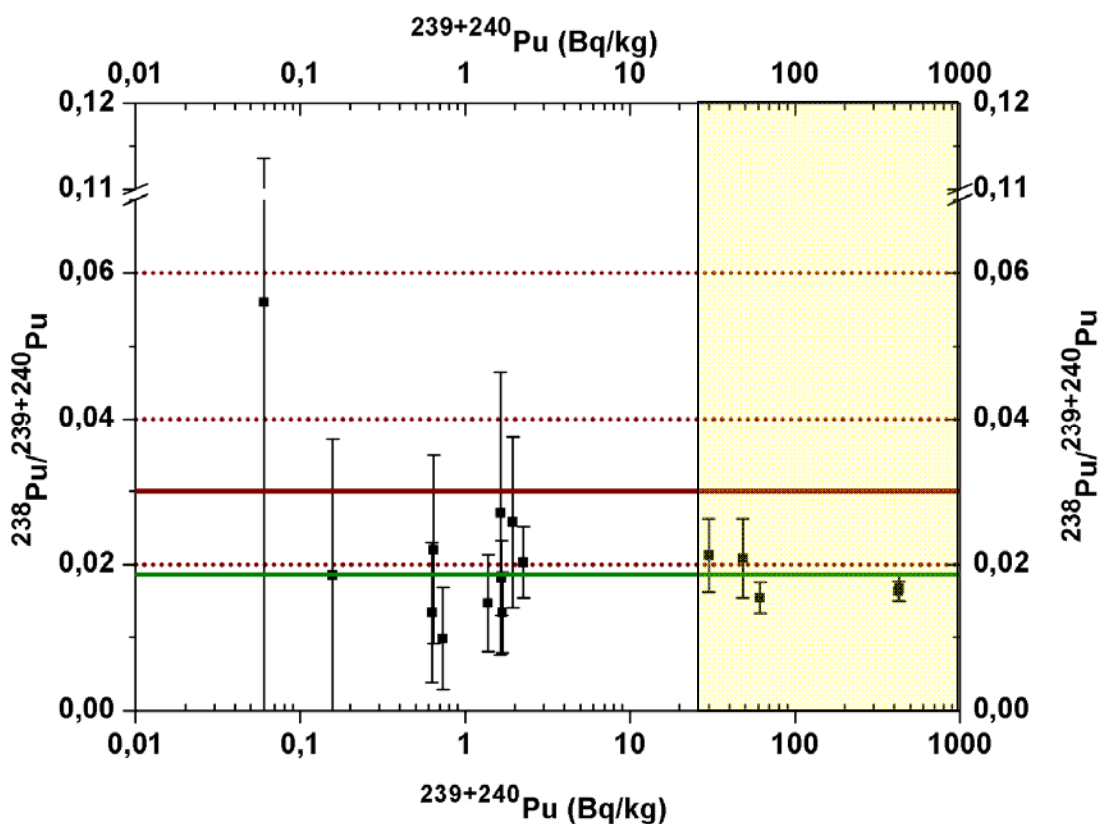


Figura 5.4: Cocientes isotópicos  $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$  en muestras de suelos de Palomares.

Por último, en este apartado se hablará brevemente de los valores de  $^{239+240}\text{Pu}$  y los cocientes isotópicos  $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$  asociados, en dos muestras de algas de las costas de Palomares (Tabla 5.7). Estas muestras han sido analizadas mediante espectrometría alfa. Las algas fueron lavadas y secadas antes de ser sometidas al procedimiento radioquímico descrito en el Anexo A. La importancia de estos datos radica en que se constata que ha habido una transferencia de Pu entre diferentes compartimentos naturales. El valor del cociente isotópico ( $\sim 0.02$ ) indica que la contaminación tiene la huella característica de Palomares, siendo este cociente en algas recogidas en otros puntos de la costa andaluza diferente. Es importante hacer notar que la concentración de  $^{239+240}\text{Pu}$  en el caso de las muestras de Palomares es un orden de magnitud más alta que la que se encuentra en algas de otras zonas, tanto en el caso de los datos correspondientes a este trabajo como en los datos mostrados procedentes de un estudio previo realizado en nuestro grupo por el Dr. Manjón. Por otro lado, en el caso de las muestras de otras costas distintas a las de Palomares los valores de  $^{238}\text{Pu}$  son tan bajos que la incertidumbre de las medidas es enorme, por lo que los valores de estos cocientes isotópicos hay que considerarlos orientativos.

Origen	Fecha	<sup>238</sup> Pu (mBq/kg)	<sup>239+240</sup> Pu (mBq/kg)	<sup>238</sup> Pu/ <sup>239+240</sup> Pu	Referencia
Palomares <sup>1</sup>	1988	26 ± 13	1080 ± 600	0.024 ± 0.013	G.Manjón et al. 1995 [11]
Palomares <sup>1</sup>	1989	49 ± 5	2020 ± 20	0.024 ± 0.002	
Punta Paloma <sup>2</sup>	1988	3 ± 2	120 ± 20	0.028 ± 0.014	
Isla Cristina <sup>3</sup>	1989	2 ± 1	51 ± 9	0.041 ± 0.024	
Ayamonte <sup>4</sup>	1988	7 ± 2	94 ± 15	0.072 ± 0.027	
Palomares <sup>1</sup>	2002	21 ± 4	946 ± 38	0.022 ± 0.005	Este trabajo
Palomares <sup>1</sup>	2002	20 ± 4	824 ± 33	0.025 ± 0.005	

Tabla 5.7: Resultados de actividad de  $^{239+240}\text{Pu}$ , y  $^{238}\text{Pu}$  en algas de las costas de Palomares y de otras zonas.

## 5.4-BÚSQUEDA E IDENTIFICACIÓN DE PARTÍCULAS CALIENTES.

### 5.4.1 BÚSQUEDA MEDIANTE ESPECTROMETRÍA GAMMA

Como ya se sabe con certeza a estas alturas de la investigación, una fracción de la contaminación remanente en los suelos afectados por el accidente de Palomares se encuentra en forma discreta, en partículas de alta actividad. Las labores de búsqueda de estas partículas en los suelos muestreados se ha realizado aplicando en primer lugar la técnica de espectrometría gamma. Así, de forma sistemática, se ha comenzado midiendo en el detector REGe todos los conjuntos de alícuotas de 50g formados a partir de los suelos colectados. Estas medidas nos han permitido clasificar las muestras analizadas según la actividad de  $^{241}\text{Am}$  presente en ellas en dos grandes grupos:

- a) alícuotas en los que la actividad era no detectable ( $<0.5\text{Bq/kg}$ ) o presentaba valores del mismo orden que los esperados para fallout (ver apartado 5.2)
- b) alícuotas en las que la actividad de americio medida era tan elevada que se podía sospechar la presencia en ellas de una o varias partículas calientes.

Las alícuotas con altas actividades de americio han constituido el punto de partida para la búsqueda de las partículas calientes analizadas en este trabajo, aplicando el proceso de división binaria. Se comienza pues, con una alícuota de 50g con altas actividades de  $^{241}\text{Am}$ , y se procede a su división en diversas fracciones (generalmente dos) y a la posterior medida de éstas. En general, tras cada división en dos fracciones se observó que sólo en una de ellas se registra un

número de cuentas por segundo de americio superior al 90% de las obtenidas en la alícuota sin dividir, mientras que en la otra, el americio suele no detectarse o medirse en cantidades muy bajas. Ello pone de manifiesto que la contaminación se encuentra presente en forma discreta, en forma de partícula, la cual puede ser aislada mediante la división de las fracciones que vayan conteniendo la mayor parte de la actividad de americio presente en la alícuota original.

No hay que descartar, sin embargo, los casos en los que al fraccionar la muestra en dos, la actividad de la alícuota de partida se divide en dos porcentajes significativos. Ello puede indicar la posible existencia de más de una partícula caliente en la alícuota analizada o una contaminación apreciable del conjunto de la muestra en forma de aerosoles. La posible presencia de partículas calientes en estas fracciones quedará clarificada procediendo a realizar divisiones sucesivas de las mismas.



**Figura 5.5:** Fotografía con la que se muestra gráficamente el proceso de división de las muestras de suelo tras sus medidas por espectrometría gamma en la búsqueda de una partícula caliente.

El procedimiento de búsqueda de partículas calientes descrito es tedioso, se requieren horas para llevarlo a cabo, y delicado, ya que en la manipulación de las últimas fracciones obtenidas la cantidad de suelo es tan pequeña que en la separación y trasvase de un recipiente a otro el riesgo de pérdida de ésta es muy elevado. El trabajo experimental de división de la muestra se ha de realizar con mascarilla protectora para evitar la posibilidad de su inhalación. Las cantidades últimas separadas, en las que se ha confirmado la presencia de la partícula caliente, han sido del orden del miligramo, llegándose incluso a obtener muestras cuya masa no ha podido determinarse con las balanzas de precisión disponibles. No ha sido posible proceder a un aislamiento mayor (aislamiento total de la partícula) pues para ello nos haría falta un sistema de manipulación, distinto al manual, del que no disponemos.

Una vez aislada la partícula lo máximo posible se coloca la fracción remanente de suelo (que la contiene) en un soporte adecuado para su estudio en el microscopio electrónico de barrido. Este soporte, en nuestro caso, es un disco de acero de aproximadamente 1 centímetro de diámetro que en su cara posterior posee adosado un pequeño vástago que permite su inserción en el interior del equipo de microscopía electrónica.

#### 5.4.2 IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Una vez determinados los niveles de contaminación de transuránidos en las alícuotas de suelos colectadas en el entorno de Palomares, y a la vista de las conclusiones obtenidas sobre las características físicas de esta contaminación (presencia de una fracción de ella en forma particulada) se comenzaron las labores de búsqueda, identificación y caracterización de algunas de las partículas calientes originadas en el accidente de Palomares aplicando el conjunto de técnicas descritas en el apartado de Microscopía Electrónica del capítulo 4 de esta memoria.

Obviamente, las labores de búsqueda se centraron en aquellas alícuotas de suelo caracterizadas por presentar las mayores actividades de  $^{241}\text{Am}$ . Estas alícuotas correspondían a suelos colectados en la zona A, que es un área muy cercana a la población de Palomares situada al oeste de la misma. No podemos sin embargo indicar si las partículas calientes que han sido identificadas y cuya caracterización describiremos a continuación formaban parte del material de la bomba número 2, que es la explotó cerca de estos puntos de muestreo, o de la bomba 3. Esto es debido a que todo el material contaminado con niveles de actividad superficial  $> 1.2 \text{ MBq/m}^2$  se acumuló cerca de la zona A durante las labores de limpieza tras el accidente. Una vez allí fue introducido en contenedores de 200 litros y enviado al cementerio nuclear de “Savannah River”, en Estados Unidos, para su almacenamiento definitivo [12].

Aplicando el procedimiento de división binaria de las alícuotas y posterior medida por espectrometría gamma hemos logrado aislar un número de partículas calientes que se acerca a la decena. Varias de ellas han sido posteriormente identificadas y caracterizadas mediante la aplicación de las técnicas de microscopía electrónica de barrido y microanálisis por rayos X. A algunas de ellas se le han aplicado posteriormente métodos destructivos para la determinación precisa de los cocientes  $^{239+240}\text{Pu}/^{241}\text{Am}$  y  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  mediante técnicas radiométricas y del cociente  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  por ICP-MS y AMS. Otras se han conservado y posteriormente se ha realizado medidas del cociente  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  por técnicas no destructivas, como la espectrometría gamma de baja energía. Este apartado, sin embargo, se centrará en mostrar las labores desarrolladas en el servicio de Microscopía Electrónica de nuestra Universidad para la identificación y caracterización de dos de estas partículas<sup>2</sup>.

---

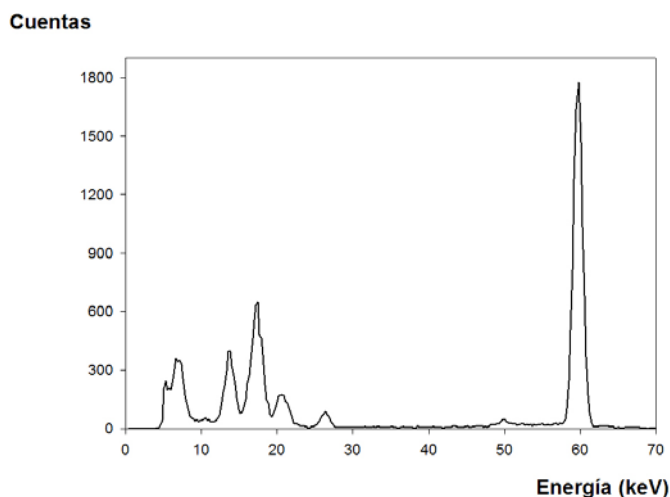
<sup>2</sup> Aunque se han estudiado más partículas calientes mediante Microscopía Electrónica se han escogido estas dos por ser representativas del conjunto.

Para la descripción de los resultados obtenidos en las labores de identificación y caracterización de las dos partículas calientes escogidas, partiremos del hecho de que ellas han sido previamente aisladas casi totalmente, encontrándose inmersas en una matriz de suelo de masa muy pequeña (del orden de miligramos). En ambos casos, esta pequeña cantidad de materia se fijó al soporte de acero descrito en el subapartado anterior y antes de introducirlas en el microscopio electrónico se procedió a su recubrimiento con una capa de carbono para hacer que las muestras fueran conductoras.

Se muestran a continuación los resultados obtenidos en las labores de identificación y caracterización de las dos partículas calientes escogidas como representativas de este trabajo, indicando que se utilizará la exposición realizada de los resultados de la primera para describir cronológica y secuencialmente los procedimientos aplicados para cubrir nuestro objetivo.

#### **5.4.2.1 Identificación y caracterización de la Partícula Caliente A1**

Una vez aislada la partícula caliente se realizó una medida por espectrometría gamma de la misma (aproximadamente 400 segundos). El espectro adquirido se presenta en la Figura 5.6. En él puede observarse en las energías más bajas del espectro: los fotopicos de la emisiones del  $^{241}\text{Am}$  a 59.5 y 26.3 keV, los rayos X del neptunio generados mediante conversión interna en proceso el de desintegración del  $^{241}\text{Am}$  y los rayos X del uranio y del torio generados también por conversión interna durante los decaimientos de los distintos isótopos de plutonio y uranio respectivamente.

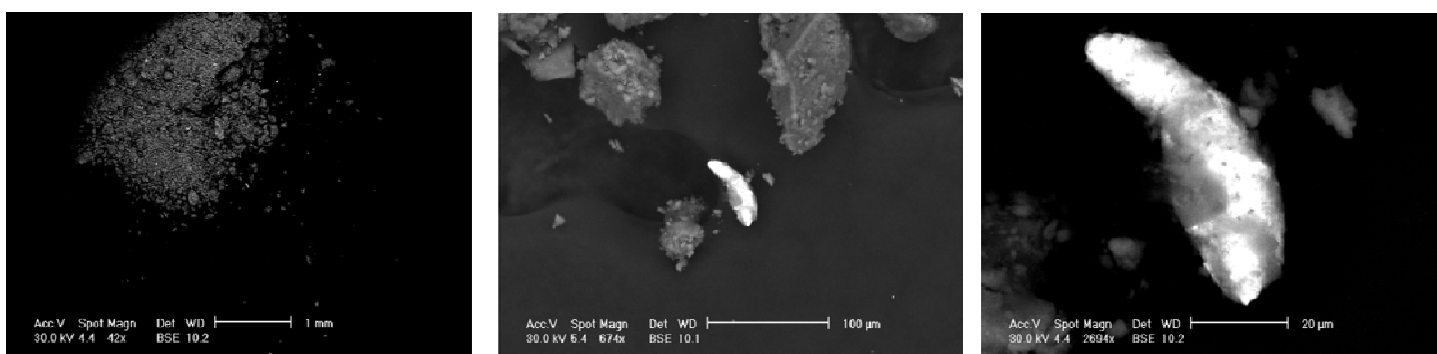


**Figura 5.6: Espectro gamma de la partícula A1.**

Ya se ha visto en el capítulo anterior que cuando un haz de electrones colimado incide sobre la superficie de una muestra se producen diversos tipos de interacciones que dan lugar a un variado conjunto de señales, que son las que se utilizarán a partir de ahora en la caracterización de las partículas aisladas. En concreto se generan electrones retrodispersados, rayos X

característicos de los elementos que componen la muestra y electrones secundarios. Que el haz utilizado esté muy colimado proporciona para esta técnica la particular ventaja de obtener análisis elementales en volúmenes muy pequeños ( $\sim \mu\text{m}^3$ ); es por esto que se llama microanálisis. El haz incidente tiene energías que varía normalmente entre los 10 y los 30 keV y penetran en la muestra distancias del orden de 1-10  $\mu\text{m}$ , la difusión lateral es similar y es el origen de la resolución espacial de la microscopía electrónica de barrido. En este trabajo, el voltaje de aceleración utilizado ha sido de 30 kV para que la energía de los electrones incidentes fuera suficiente para ionizar las líneas L de los elementos más pesados.

Se comenzó el estudio de esta partícula en el microscopio electrónico de barrido (MEB)<sup>3</sup> acomodando la muestra en la cámara de vacío. El primer paso en el estudio de la muestra fue obtener por zonas la imagen de electrones retrodispersados. En una de esas zonas se obtuvo la imagen central que se muestra en la Figura 5.7. En esta imagen se observa con gran nitidez la diferencia de contraste entre la partícula central de la figura y las partículas de su entorno. El brillo y contraste de esta partícula pone de manifiesto que la intensidad de electrones retrodispersados que salen de ella es muy superior a la producida en las partículas de su entorno, lo que puede ser achacado a que esta partícula esté compuesta por elementos de Z alto. Puede ser en definitiva la partícula caliente que buscábamos y que ocasionaba que la alícuota en la que se encontraba inmersa presentara una muy elevada actividad de  $^{241}\text{Am}$ .



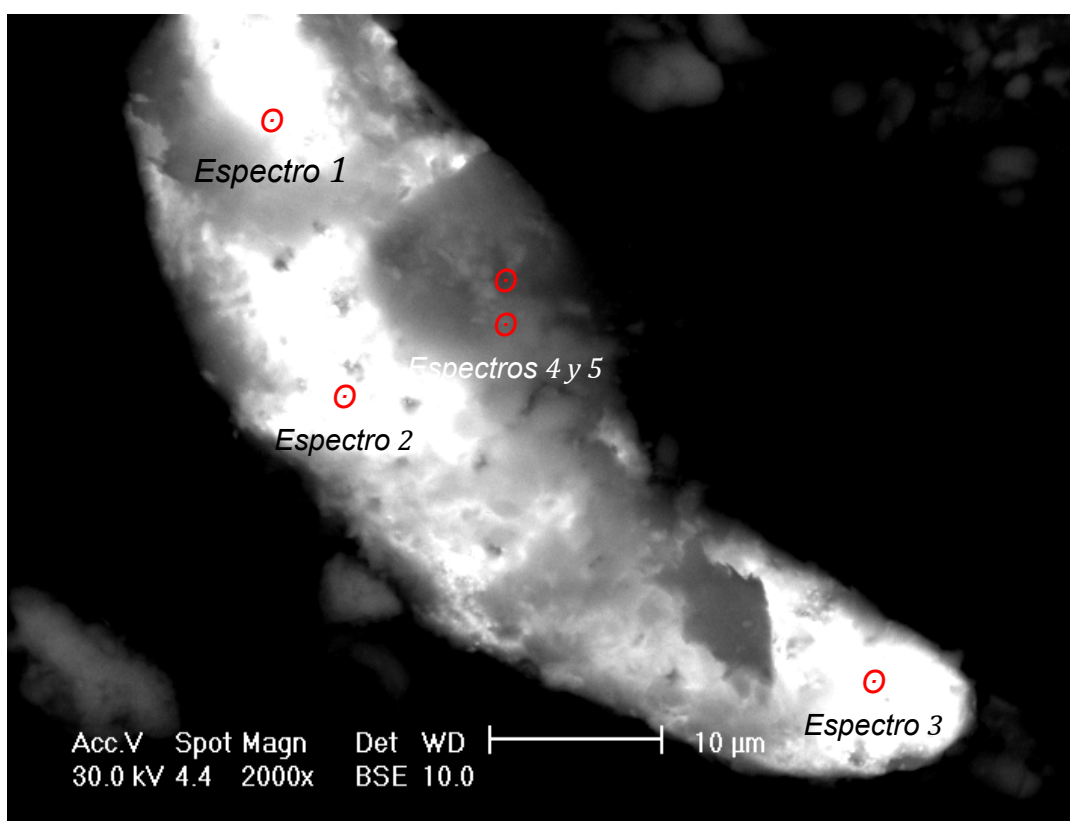
**Figura 5.7. Imagen de electrones retrodispersados de una zona de la muestra conteniendo a la partícula caliente A1 [13].**

Tratando de obtener la máxima información mediante la técnica de electrones retrodispersados, se procedió a aumentar la magnificación para obtener imágenes donde se pudieran visualizar regiones de distinta densidad electrónica media con más detalle, esto puede verse en la imagen de la derecha de la Figura 5.7.

<sup>3</sup> Los trabajos en el Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Sevilla se iniciaron con la ayuda de un técnico especialista. Tras adquirir los conocimientos necesarios de los equipos, los estudios realizados que dieron lugar a la mayoría de los resultados aquí mostrados, fueron llevados a cabos por la autora de esta tesis doctoral en colaboración con el Dr. Ignacio Vioque.

Los resultados obtenidos, mostrados en la Figura 5.8, ponen de manifiesto que la “hipotética” partícula caliente, no posee una composición superficial uniforme ya que el contraste no es el mismo en todos sus puntos. La información cualitativa que se obtiene observando esas figuras es que la partícula tiene adherida en algunas zonas de su superficie material de Z más bajo, presumiblemente restos de suelo de la muestra original. Este hecho se confirmará mediante la aplicación de otras técnicas.

Una información exacta de que la partícula identificada es verdaderamente una partícula caliente, se obtuvo aplicando, en puntos específicos, la técnica de microanálisis por rayos X. Los espectros de rayos X se obtuvieron eligiendo los puntos de incidencia del haz sobre una imagen de electrones retrodispersados. De esa forma es fácil elegir los puntos en los que se esperan encontrar elementos con Z alto y en los que no, y comprobar así, que los sitios cuyo brillo y contraste han hecho pensar que son de alta densidad electrónica realmente lo son, evitando dudas acerca de la artificialidad de la manipulación de estos parámetros en la obtención de las imágenes. Algunos de los puntos analizados se muestran en la siguiente figura.



**Figura 5.8:** Imágenes de electrones retrodispersados de la partícula caliente A1.



Los espectros correspondientes a los espectros 1,2, y 3 son:

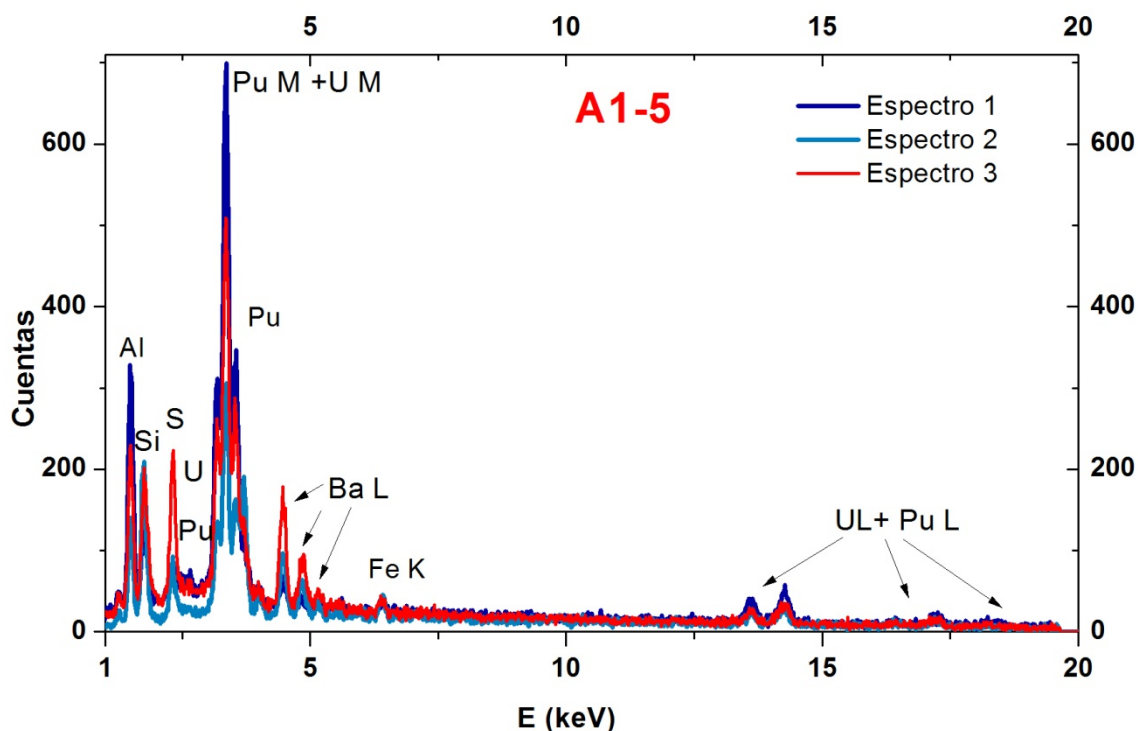


Figura 5.9: Espectros de rayos X en tres puntos de alta densidad de emisión de electrones retrodispersados de la partícula caliente A1.

Y los correspondientes a los puntos más oscuros del material sobre la partícula:

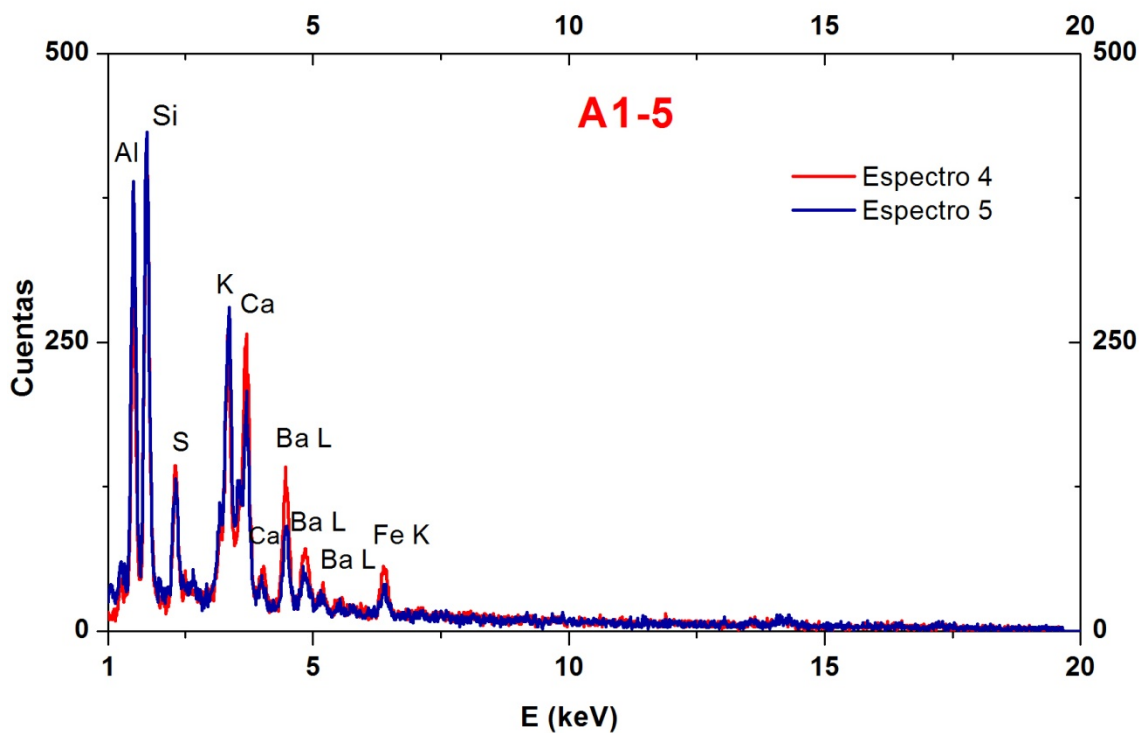


Figura 5.10: Espectros de rayos X en dos puntos de baja densidad de emisión de electrones retrodispersados de la partícula caliente A1.

La información obtenida a partir de los microanálisis realizados por rayos X nos permite confirmar que la partícula caliente, identificada mediante la aplicación de la técnica de electrones retrodispersados, se corresponde efectivamente con material procedente de las bombas accidentadas de Palomares, pues en los puntos 1, 2 y 3 (correspondientes a zonas de la partícula con alto brillo y contraste) se ha detectado la presencia de Pu a través de sus líneas M y L. La presencia de Pu, por el contrario, casi no se detecta en los puntos 4 y 5. Esto era esperable ya que la intensidad de electrones retrodispersados generada en este punto es mucho menor.

El análisis cuantitativo más utilizado en microanálisis con electrones se basa en el uso de patrones. Consiste en comparar las intensidades de rayos X característicos entre la muestra problema y el mismo pico para un estándar o patrón (muestra de composición conocida) medido en condiciones de trabajo similares [14]. El cociente de las intensidades, o cociente  $k$ , es proporcional al cociente de concentraciones entre la muestra estudiada y el patrón en una primera aproximación. Son los efectos inter-elementales o efectos de matriz los que hacen que el cociente  $k$  difiera del cociente de concentraciones, en concreto los factores a tener en cuenta: la retrodispersión de electrones, el frenado de los electrones, la absorción de rayos X y la fluorescencia secundaria. Entre los métodos más extendidos están las correcciones **ZAF** (corrección Z por número atómico, A por absorción y F por fluorescencia). Una de las principales ventajas de este método basado en el cociente  $k$  es que muchos parámetros instrumentales y factores atómicos se cancelan, como el ángulo sólido subtendido por el detector, la eficiencia del sistema de detección, la sección eficaz del elemento en cuestión, probabilidades de transición, etc. Para muestras reales el procedimiento **ZAF** se basa en cálculos que se repiten de forma reiterativa hasta que la diferencia entre dos cálculos sucesivos es menor que un error determinado. Sin embargo, los procedimientos con estándares cada vez están más en desuso, hace varias décadas que los espectroscopistas buscan sistemas de cuantificación sin estándares, que involucren sólo los efectos de matriz de la muestra en vez de realizar correcciones a los cocientes  $k$ . Estos métodos que no conllevan el uso de muestras de referencia vienen incorporados a los equipos comerciales y se aplican rutinariamente [15]. Hay dos categorías de procedimientos sin estándares: los basados en primeros principios (implican un conocimiento profundo en el proceso de generación, propagación y detección de los rayos X, básicamente simulan el espectro) y los que involucran bases de datos de intensidades características. En estos últimos se usa un amplio conjunto de espectros experimentales de patrones (elementos puros), medidas en diferentes condiciones experimentales y se crea una base de datos de intensidades características. El comportamiento de las intensidades características se interpola para los elementos o condiciones no incluidas en las librerías y dichas intensidades se toman como las asociadas a los patrones para determinar los cocientes  $k$  y luego realizar la cuantificación mediante el método **ZAF**.

En los microscopios utilizados en esta investigación los sistemas de adquisición de rayos X tienen incorporado un programa para realizar esta una cuantificación automática sin estándares, basado en el último de los procedimientos descritos anteriormente. En este caso, hay

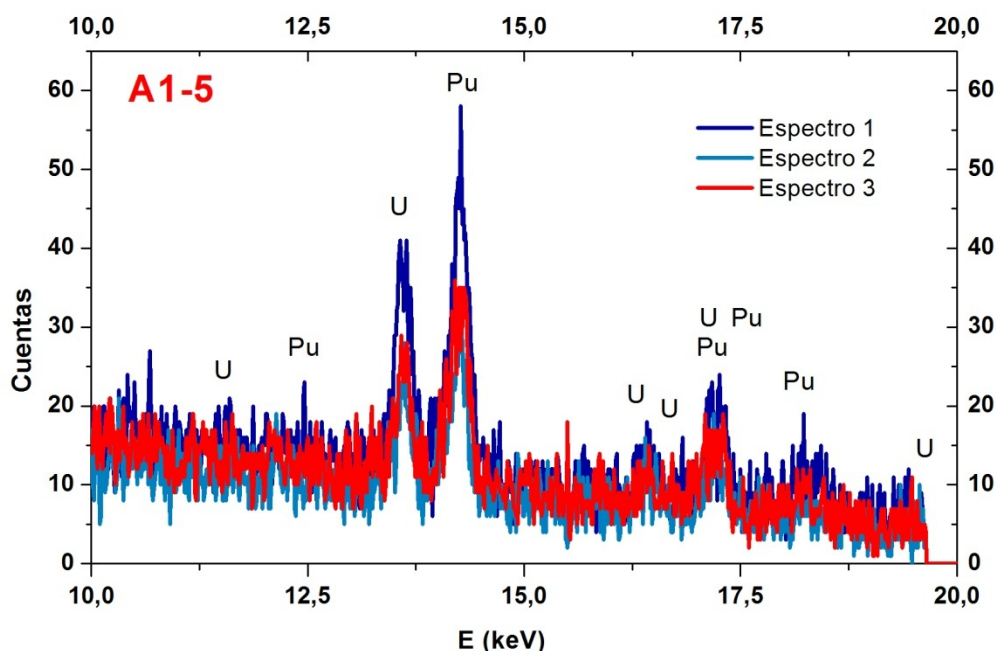
dos razones para considerar los resultados obtenidos con precaución y tomarlos más como una semicuantificación que como valores cuantitativos. La primera es que la matriz de nuestras muestras es muy peculiar y diferente a la de los patrones de las librerías usadas por el programa. Y la segunda, que los dos elementos principales, el U y el Pu, no suelen estar incluidos en las bases de datos, no hay referencias para estos elementos ni para ninguno de Z mayor, por lo que no hay datos reales ni de la matriz ni de estándares de los elementos mayoritarios. Además, de los dos sistemas de microanálisis utilizados, el empleado en más de la mitad de este trabajo ni siquiera daba la oportunidad de introducir el Pu como elemento en la búsqueda de las emisiones características, por lo que no podía arrojar ningún valor de concentración en este caso.

Aún así, en el análisis de dos de las partículas calientes se tienen valores de esta semicuantificación que sí incluyen el Pu. En el caso de esta primera partícula, A1, los valores encontrados son:

	Wt %		At %		
Punto	Pu	U	Pu	U	Pu/U
1	42,24	21,91	9,06	4,78	1,90
2	35,07	22,52	6,83	4,46	1,53
3	27,39	16,96	4,95	3,12	1,59
4	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-
6	27,43	16,99	4,96	3,12	1,59
7	31,05	19,31	5,32	3,37	1,58
8	31,59	19,88	6,47	4,14	1,56

**Tabla 5.8: Concentraciones estimadas de U y Pu en A1. Para los puntos 4 y 5 las cantidades de U y Pu se encuentran por debajo del límite de detección de la técnica.**

Puede observarse que los valores del cociente Pu/U son bastante constantes, aunque en el primer punto parece haber un enriquecimiento de Pu (Figura 5.11) esto podría indicar que la distribución relativa de estos dos elementos es homogénea lateralmente, excepto singularidades. Sin embargo, posibles perfiles de concentración de estos elementos en profundidad no pueden detectarse con esta técnica.



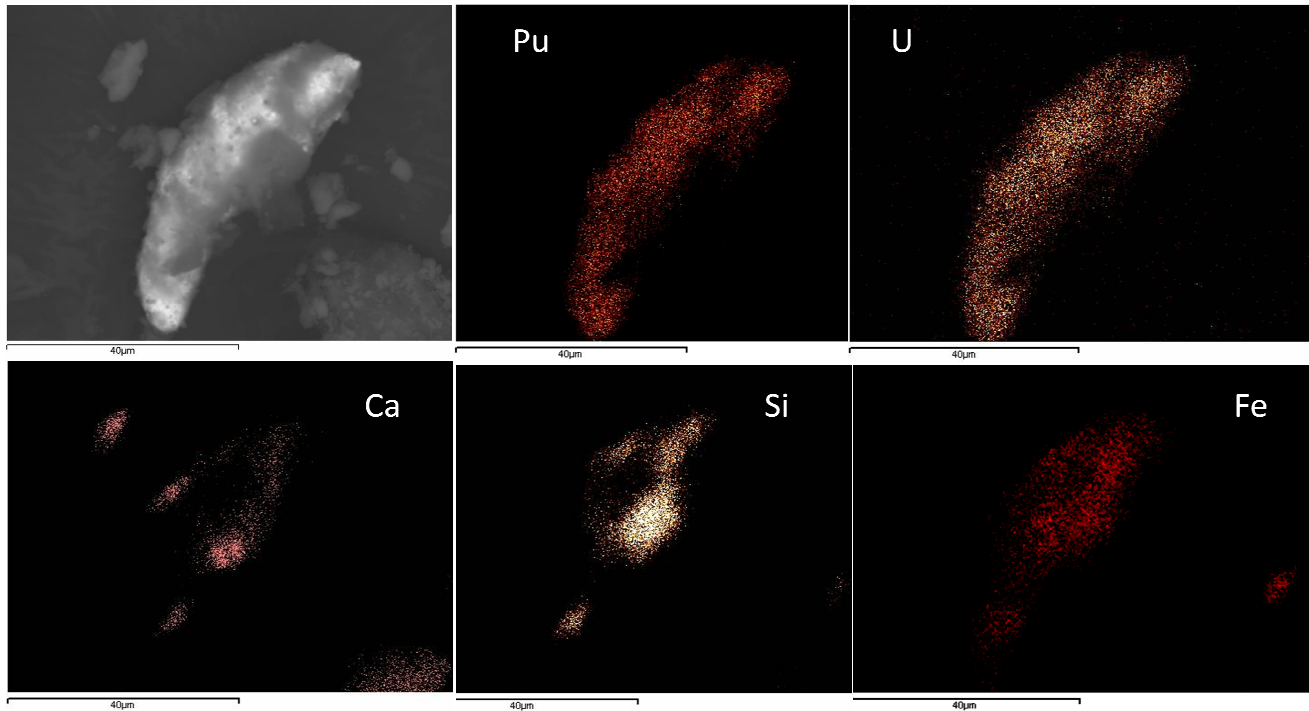
**Figura 5.11:** Ampliación de la zona de las líneas L del Pu y del U en la que se aprecian las diferencias entre el punto y el resto.

En los puntos 4 y 5, la información elemental obtenida, se corresponde con la típica obtenida en suelos silíceo-calcáreos que son los predominantes en el entorno de Palomares.

Como dato estimativo se tiene que la concentración de Pu medida está en entorno al 5% atómico (30% en peso). Adicionalmente, a partir de los microanálisis por rayos X realizados se ha podido observar también que otro componente mayoritario que forma parte de la partícula caliente es el uranio (evaluado cualitativamente en un 20% en peso), lo que pone de manifiesto la presencia de este elemento en el material que componía el material de las bombas. No ha sido posible obtener hasta el momento una información oficial detallada sobre la composición del material utilizado para la elaboración de las bombas y de su material fisible, por ser información reservada, pero la presencia de uranio no debe considerarse ni mucho menos sorprendente, aunque elimina la posibilidad de que las bombas involucradas en el accidente de Palomares sean de las denominadas “tipo Plutonio” (denominadas así por ser el plutonio el único elemento presente como material fisible). De hecho, resultados similares a los aquí reflejados fueron obtenidos en el análisis de partículas calientes producidas en el accidente similar que ocurrió en 1968 en Thule (Groenlandia) [9]. Las determinaciones realizadas en partículas calientes de Thule indican que las bombas que experimentaron su explosión convencional por accidente también contenían, además de plutonio, cantidades muy significativas de uranio [16,9].

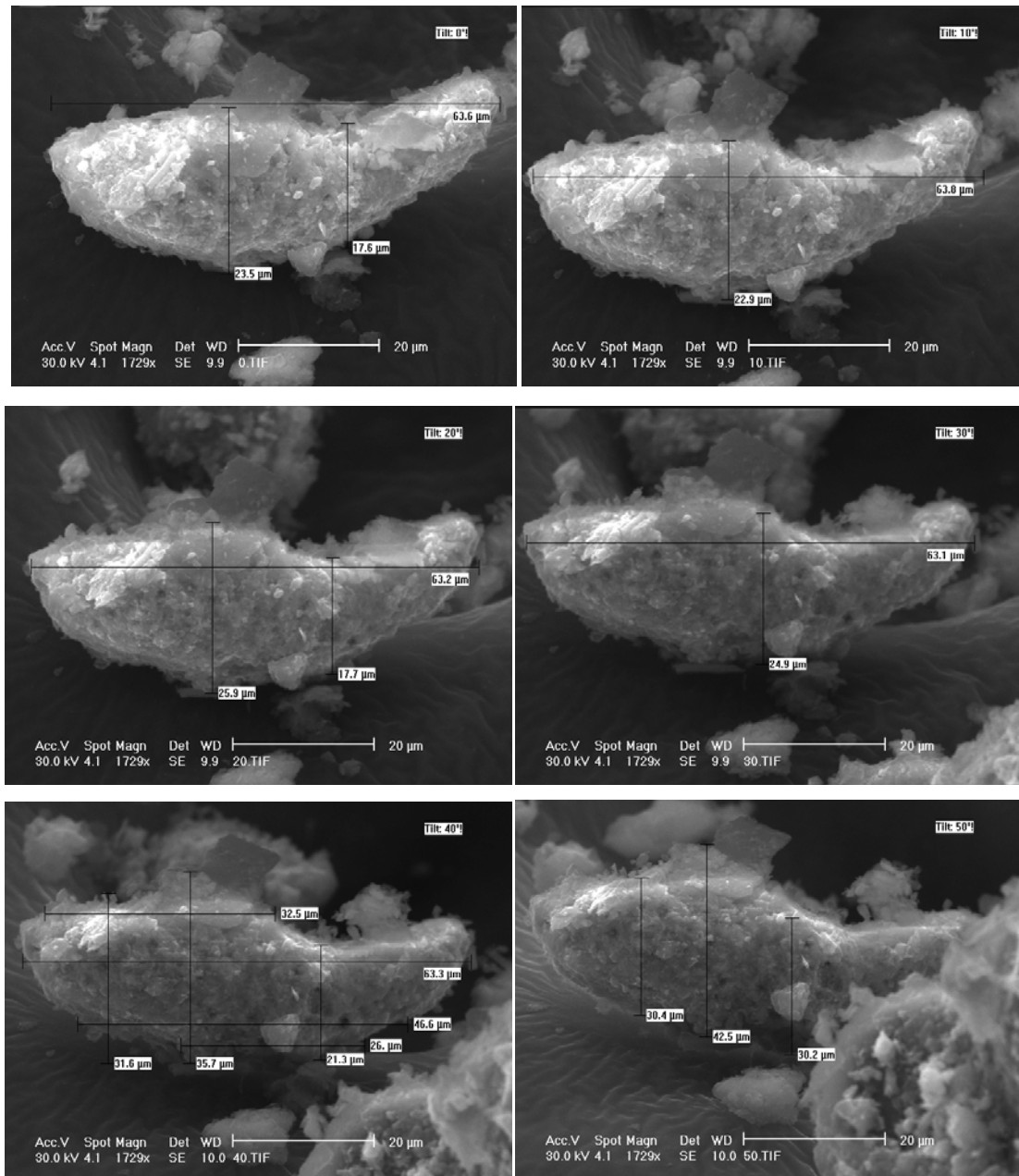
La homogeneidad en la distribución de Pu, Uranio y otros elementos en las capas superficiales de la partícula caliente identificada se estudió posteriormente aplicando la técnica de “mapping” de rayos X, tal y como se describió en el capítulo 4. Los resultados obtenidos mediante la aplicación de esta técnica son mostrados en la Figura 5.12. Los mapas realizados corroboran la adherencia de suelo en algunas zonas de la partícula. Efectivamente, en la Figura

5.12 se observa que hay zonas superficiales de la partícula donde el análisis elemental sólo refleja la existencia de los componentes del suelo. Así, la distribución espacial superficial obtenida en la partícula para elementos característicos del suelo como el Si, el Ca o el Fe es similar, mientras que las del U y la del Pu son bastante complementarias a las anteriores e idénticas entre sí.



**Figura 5.12: Mapas elementales de A1 (distancia marcada en los mapas=40μm).**

Finalmente, se muestra una composición de imágenes (Figura 5.13) con muy alta resolución en la que se aprecia con detalle la morfología de la partícula caliente A1. Estas imágenes se obtuvieron mediante la aplicación de la técnica de electrones secundarios. En esta imagen se observa que esta partícula se encuentra aislada en la matriz de suelo en la que se encontraba.



**Figura 5.13:** Imágenes de electrones secundarios de la partícula A1 para diversas inclinaciones del soporte portamuestras a partir de las cuales se fijaron sus dimensiones aproximadas.

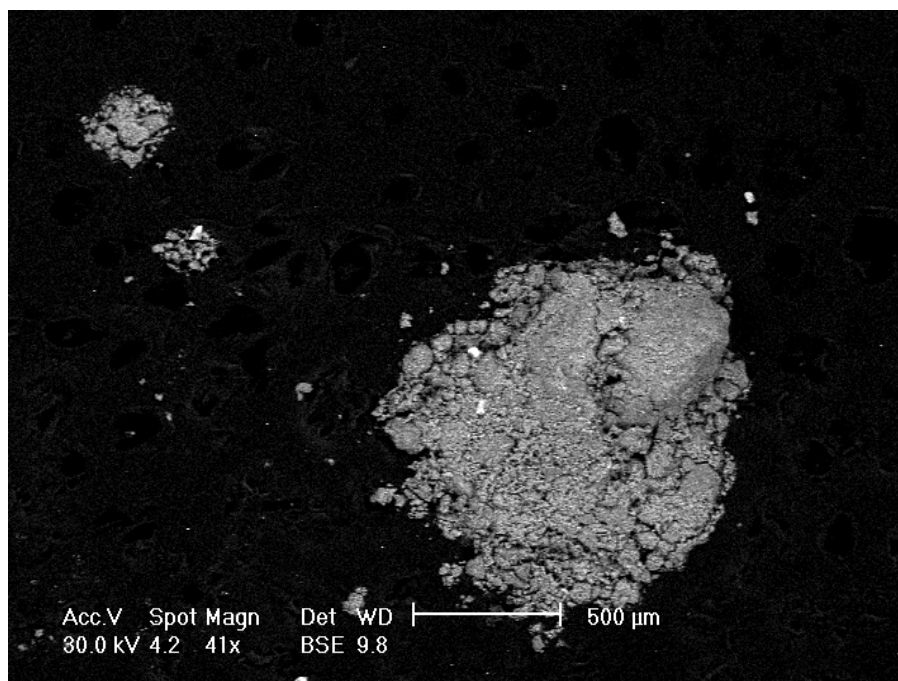
Por otro lado, a partir de la imagen obtenida mediante electrones secundarios se ha podido estimar que la longitud de la partícula A1 es de 60 µm. Esta estimación es muy importante desde el punto de vista radiológico, pues es necesario recordar que una de los principales riesgos para la población de la zona era la inhalación de partículas resuspendidas contaminadas. En este sentido, las dimensiones de la partícula caliente A1 nos permiten indicar que es bastante improbable su resuspensión por la acción de los vientos dominantes en la zona.

Además, a partir de la estimación del volumen de esta partícula ( $5000 \mu\text{m}^3$ ) y considerando los valores del microanálisis, que arrojaban alrededor de un 30% en peso de Pu, se puede estimar la actividad de Pu. Evidentemente, este dato sólo nos sirve para tener una

referencia, pero es interesante obtenerlo para comparar más adelante con los valores reales medidos con otras técnicas en esta misma muestra y poder sacar alguna conclusión sobre la veracidad de las concentraciones superficiales obtenidas mediante microscopía electrónica y microanálisis con electrones. Para poder obtener la actividad de Pu tenemos que partir de dos datos más. Por un lado necesitamos la densidad de la muestra. Se ha considerado una densidad de  $2 \text{ g/cm}^3$  que es la estándar de compuestos de óxidos de plutonio y uranio [17]<sup>4</sup>. Y por otro lado hace falta conocer la proporción de plutonio que corresponde a cada isótopo mayoritario, esto es el  $^{239}\text{Pu}$  y  $^{240}\text{Pu}$ . Se ha tomado como valor de  $^{240}\text{Pu}$  un 6% atómico (este dato se ha medido con otras técnicas más adelante en esta investigación [18,19]). Con todo lo anterior se llega a que la partícula A1 contiene 32 Bq de Pu (6 Bq de  $^{240}\text{Pu}$  y 26 Bq de  $^{239}\text{Pu}$ ).

#### 5.4.2.2 Identificación y caracterización de la Partícula Caliente A2

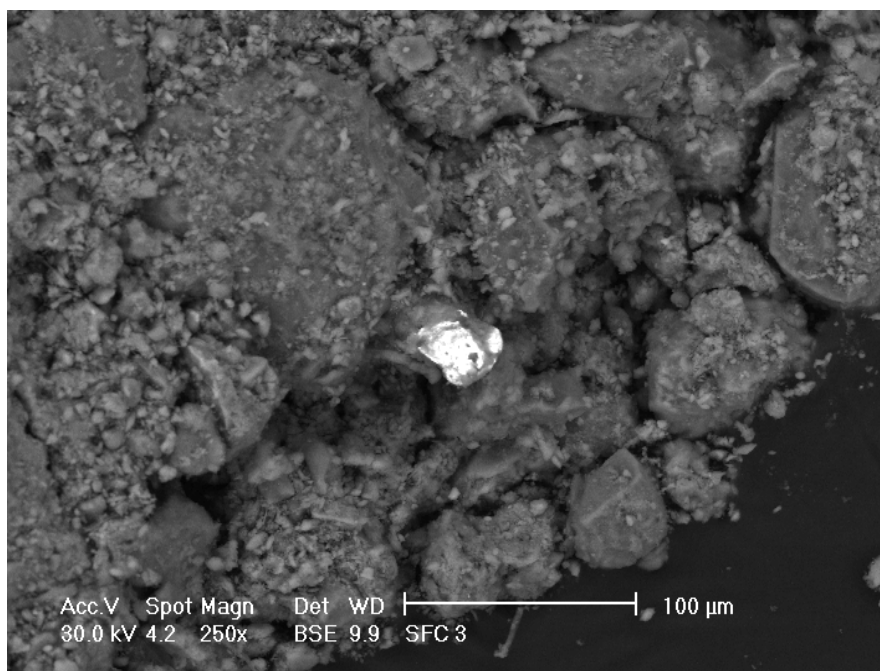
Aplicando las técnicas descritas anteriormente se ha caracterizado también, por ejemplo, la partícula A2. A continuación se muestran de forma continuada el conjunto de figuras y tablas en el que se reflejan las imágenes y resultados obtenidos para esta partícula. Posteriormente se destacarán de forma global las conclusiones más importantes.



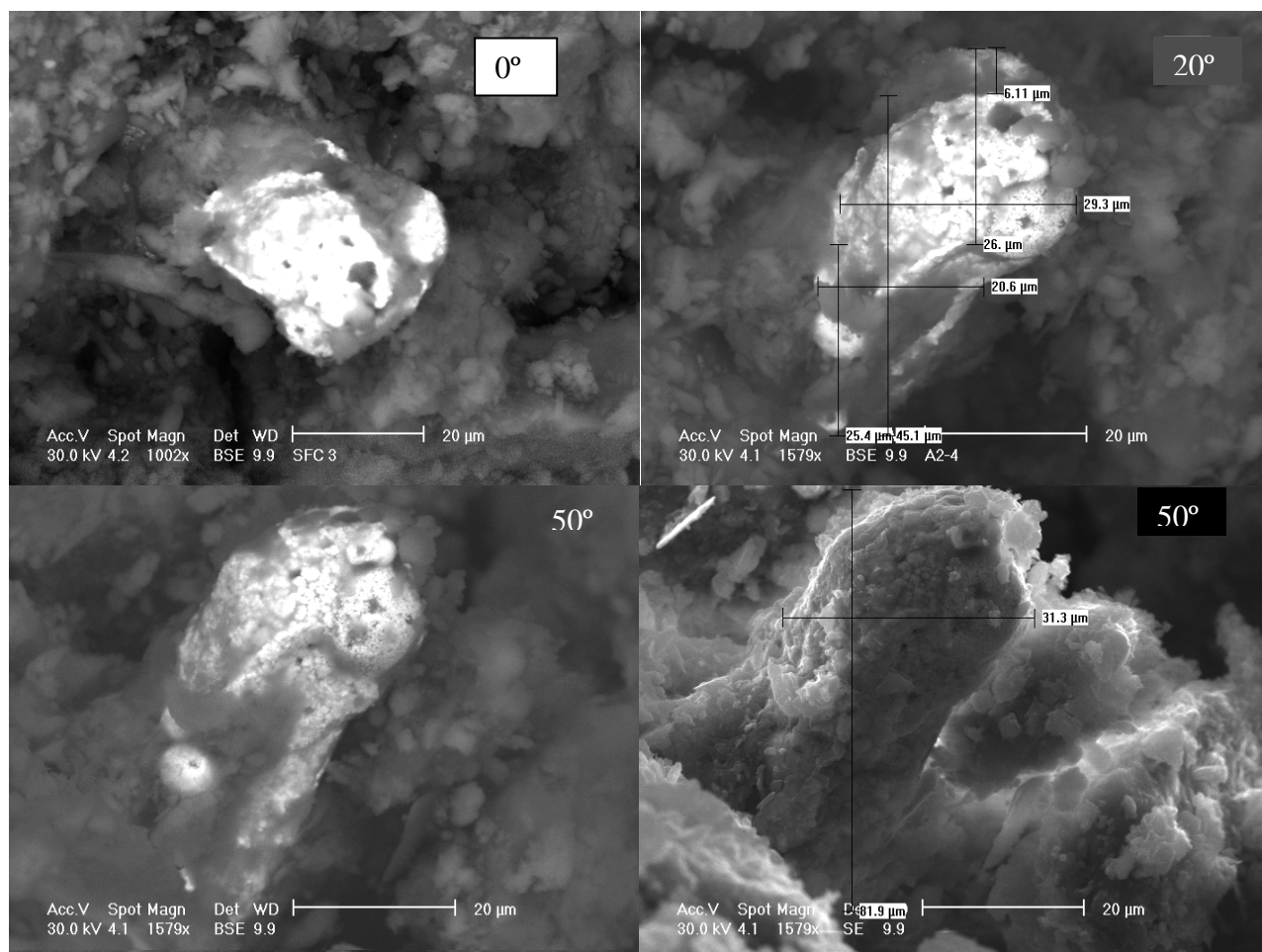
**Figura 5.14:** Imagen obtenida mediante electrones retrodispersados de la totalidad de muestra (del orden del mg) analizada por MEB y en la que se encuentra inmersa la partícula A2.

<sup>4</sup> En el siguiente capítulo se verá la densidad obtenida para partículas calientes analizadas mediante RBS es coherente con este valor.





**Figura 5.15:** Imagen de la partícula A2, inmersa en suelo e identificada mediante electrones retrodispersados.



**Figura 5.16:** Fotografías superiores: imágenes de la partícula A2 obtenidas con electrones retrodispersados para inclinaciones distintas del porta muestras. Fotografías inferiores: imágenes con electrones retrodispersados y con electrones secundarios de la misma partícula para una inclinación de 50°.



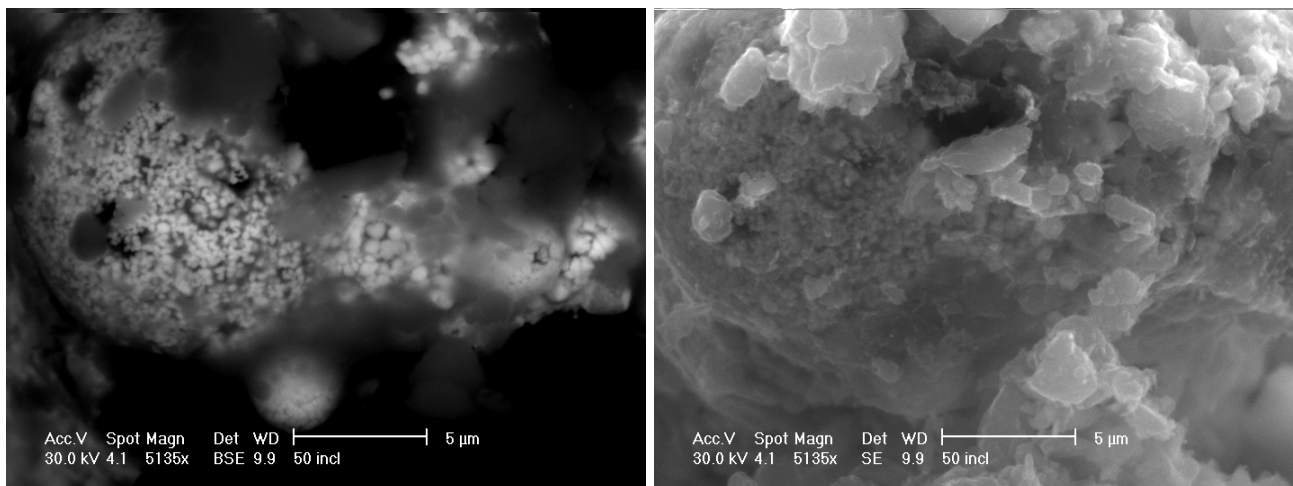


Figura 5.17: Detalles de alta resolución de una zona de la partícula caliente A2 obtenida con electrones de retrodispersión (izquierda) y con electrones secundarios (derecha).

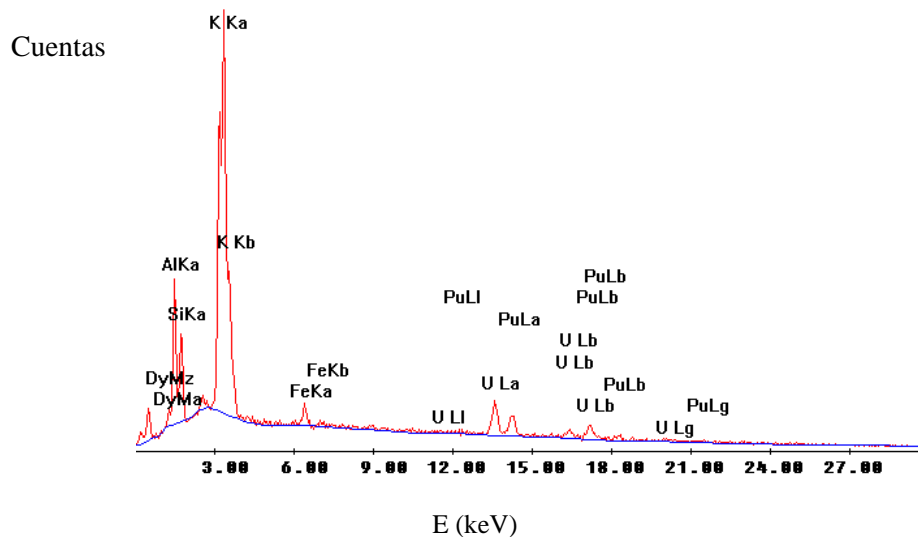


Figura 5.18: Espectro de rayos X obtenido en un punto de máxima densidad de electrones retrodispersados (rojo). Fondo simulado (azul).

	Wt %		At %		Pu/U
	Pu	U	Pu	U	
Punto					
1	8,83	18,11	1,07	2,24	0,49
2	26,72	39,41	6,03	9,05	0,68
3	26,65	37,17	5,92	8,4	0,72
4	27,1	34,34	8,71	11,23	0,79

Tabla 5.9: Concentraciones estimadas de U y Pu en cuatro puntos sobre la partícula A2.

Entre el conjunto de partículas calientes identificadas y caracterizadas en este trabajo, se ha elegido mostrar los resultados de la partícula mostrada en las Figuras 5.14 a 5.17 para dar información de cómo es la visión de una partícula cuando está se encuentra inmersa en la matriz de suelo, que es el caso más habitual.

Una primera conclusión que podemos indicar, analizando los resultados obtenidos para la partícula A2, es que en el caso de que las partículas calientes analizadas se encuentren inmersas en la matriz de suelo la determinación de sus dimensiones se tiene que realizar con mucha precaución. El tamaño de las partículas en esta situación puede ser infravalorado si no se obtienen imágenes con varias inclinaciones del soporte portamuestras. En la serie de fotografías de la figura 5.16 se aprecia que las dimensiones de la partícula caliente A2 son mucho mayores de las que en un principio parecen deducirse atendiendo a la imagen obtenida con una inclinación del soporte nula, que es la que se tiene por defecto al introducir la muestra en el microscopio.

Por otra parte, a partir de los espectros de rayos X obtenidos y de las semicuantificaciones asociadas, se puede deducir que los resultados obtenidos sobre composición elemental son diferentes en las dos partículas mostradas en este trabajo. La partícula caliente A2 también muestra como componentes mayoritarios a los elementos plutonio y uranio, sin embargo en este caso la concentración de Pu es mayor que la de U. Además las variaciones en el cociente Pu/ U son mayores en este caso.

Finalmente indicaremos que en el estudio y caracterización de la partícula caliente A2 ha sido posible obtener un detalle de una zona de la misma, tanto con electrones secundarios como con electrones retrodispersados, con una resolución altísima y con un muy buen enfoque (Figura 5.17). Estas imágenes revelan que la partícula posee una estructura de tipo granular, estructura corroborada por otra parte en el estudio de otras partículas calientes. Esta información consideramos que es fundamental a la hora de plantearse cómo se pueden comportar estas partículas en los suelos de Palomares en un futuro pues es fácil imaginar que estas partículas con el paso del tiempo podrían experimentar su disgregación o fragmentación en partículas más pequeñas. Este proceso de disgregación o fragmentación podría influir en un incremento con el tiempo de la biodisponibilidad del plutonio presente en los suelos contaminados de Palomares, y en el aumento de la probabilidad de resuspensión de partículas calientes por los vientos o durante la realización de labores agrícolas.

## 5.5-BIBLIOGRAFÍA.

[1] IRANZO E., RICHMOND C.R.. (1987) *Plutonium Contamination twenty years after the Nuclear Weapons Accident In Spain*. International Congress of radiation Research. Edinburgh, (Scotland).

[2] ARAGÓN A. (2003) *Radioecología de transuránidos: caracterización y comportamiento de partículas de combustible nuclear en suelos afectados por el accidente de Palomares*. Editorial CIEMAT.

[3] BREBAN D.C, MORENO J., NOCANU N. (2003) *Activities of Pu radionucleidos and  $^{241}\text{Am}$  in soil samples from an alpine pasture in Romania*. J RADIOANAL NUCL CH 258, N° 3, 613-617.

[4] HARDY E.P. , KREY P.W., VOLCHOCK H.L.. (1973) *Global Inventory and Distribution of fallout Plutonium*. NATURE, 241, 444-446.

[5] BUNZL K. (1991) *The migration of radionuclides in the soil*. En el libro: Low –level measurements of man-made radionuclides in the environment, 328-353.

[6] BUNZL K y KRACKE W (1988) *Simultaneous determination of plutonium and americium in biological and environmental samples*. J ENVIRON RADIOACTIV 8 , 1-14.

[7] CARLSON L. , HOLM E.. (1998) *Radioactivity in Fucus vesiculosus L. from the Baltic Sea following the Chernobyl accident*. J ENVIRON RADIOACTIV 5 , 231-248.

[8] ESPINOSA A. (2002) *Comportamiento ambiental de las partículas de combustible nuclear (fundamentalmente Pu) tras una accidente en un ecosistema de tipo mediterráneo*. Editorial CIEMAT.

[9] ERIKSSON M. (C) (2002) *On Weapons Plutonium In The Arctic Environment* .Tesis Doctoral Riso-R-1321(EN).

[10] CARSON MARK J. (1993) *Explosive properties of reactor-grade Plutonium*. Science & Global Security 4 , 11-128.

[11] MANJÓN G., GARCÍA LEÓN M., BALLESTRA S. ,LÓPEZ J.J. (1995) *The presence of man-made radionuclides in the environment in the south of Spain*. J ENVIRON RADIOACTIV 28, No. 2 , 171–189.

- [12] GUTIÉRREZ J., IRANZO C.E., ESPINOS A. , IRANZO E.. *Spanish Experience in intervention at an accidentally contaminated site* [Artículo en el libro: *Remedation and restoration of radioactive contaminated sites in Europe*]. DG-11/DG-12, CE Bruselas/Luxemburgo.
- [13] JIMÉNEZ-RAMOS M.C., GARCÍA-TENORIO R., VIOQUE I., MANJÓN G. y García-León M.. (2006) *On the presence of Plutonium contamination traces in soils from Palomares (Spain)*. ENVIRON POLLUT 142 , 487.
- [14] GOLDSTEIN J., NEWBURY D., ECHLIN P., JOY D., ROMING A.D., LYMAN C., FIORI C. , LIFSHIN E.. (1992) *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Ed. Plenum Press.
- [15] NEWBURY D., SWYT C. , MYKLEBUST R. (1995), ANAL CHEM, 67, 1866-1871.
- [16] MORING M., IKÄHEIMONEN T. K., PÖLLÄNEN R., ILUS E., KLEMOLA S., JUHANOJA J., ERIKSSON M.. (2001) *Uranium and plutonium containing particles in a sea sediment sample from Thule, Greenland*. J RADIOANAL NUCL CH, 248, No. 3, 623–627.
- [17] FAUST L.G., BRACKENBUSH L. W., CARTER L.A., ENDRES G.W.R., GLENN R.D., JECH J.J., SELBY J.M., SMITH R.C., WAITE D.A., WALSH W.P.. (1977) *Guide to Good Practise at Plutonium Facilities* Batelle Pacific Northwest Laboratories, Washington BNWL-2086.
- [18] CHAMIZO E.; GARCÍA-LEÓN M.; SYNAL H.-A.; SUTER M.; WACKER L. (2006) *Determination of the  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  atomic ratio in soils from Palomares (Spain) by low-energy accelerator mass spectrometry*. NUCL INSTRUM METH B , 249(1-2), 768–771.
- [19] JIMÉNEZ-RAMOS M.C., HURTADO S., CHAMIZO E, GARCÍA-TENORIO R., LEÓN VINTRÓ L., MITCHELL P.I. (2010)  *$^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ , and  $^{241}\text{Am}$  Determination in Hot Particles by Low Level Gamma-Spectrometry*. ENVIRON SCI TECHNOL ,44, 4247–4252.



## Capítulo 6:

# CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS CALIENTES CON UNA MICROSONDA NUCLEAR.

---

### 6.1- INTRODUCCIÓN

Después de estudiar la composición superficial de algunas partículas calientes mediante microanálisis de rayos X con electrones y comprobar que la distribución del Pu y del U presentaba variaciones laterales, era importante comprobar si además en estas muestras había perfiles de concentración en profundidad. Por otro lado, utilizar otra técnica con un límite de detección más bajo, abría también las posibilidades de medir la concentración relativa de otros elementos muy importantes en este tipo de partículas, como el Am.

Además de la microscopía electrónica de barrido, otras técnicas espectrométricas no destructivas como el  $\mu$ XANES y la fluorescencia microscópica de rayos X ( $\mu$ -XRF) se han utilizado en la última década para caracterizar partículas radiactivas. En concreto, hay varios trabajos publicados que analizan muestras del accidente de Thule utilizando estas técnicas [1,2]. Sin embargo, hay muy pocos precedentes en el uso de técnicas de haces de iones para estudiar este tipo de contaminación. El único trabajo anterior a las publicaciones generadas a partir de esta investigación, que se ha podido encontrar sobre el uso de técnicas IBA para caracterizar partículas calientes, es el de Burns et al. [3]. En esa publicación se presentan los resultados obtenidos en el estudio de partículas radiactivas procedentes de las pruebas nucleares de Maralinga con una microsonda nuclear, pero no se da ninguna información sobre las condiciones experimentales o el tratamiento de datos.

El principal problema encontrado en la aplicación de la técnica PIXE para medir elementos transuránicos como el plutonio o el americio es la falta de datos correspondientes a estos elementos en los programas de ajuste habituales. En el caso del programa WINQXAS [4],

utilizado para obtener las áreas de las distintas emisiones L del U, Pu y Am, ha sido necesario también implementar las librerías correspondientes a las energías e intensidades relativas con los datos correspondientes a los dos últimos elementos. En concreto, se han utilizado los valores de intensidades y energías de la librería EADL (Evaluated Atomic Data Library) usando el código RELAX [5]. En una etapa posterior de este estudio se ha utilizado el programa GUPIX [6] para obtener las áreas de interés. En este caso, el Pu y el Am hay que introducirlos como elementos temporales, y también hace falta incluir en los ajustes las energías e intensidades relativas. Aunque el GUPIX es un programa muy adecuado para obtener concentraciones absolutas de los componentes de una matriz, en este caso no se puede ir más allá, ya que aunque pudieran añadirse los valores de las secciones eficaces de producción para que el programa diera valores de concentración de los elementos temporales considerados, otros parámetros como el poder de frenado de estos elementos, que suponen en el caso del Pu aproximadamente un 10% en peso, serían necesarios y no están dentro de las bibliotecas del programa, por lo que no serían tenidos en cuenta en el cálculo. Por esto, todos los resultados encontrados mediante PIXE que se presentan en esta memoria son relativos, los datos que se mostrarán serán los cocientes elementales Pu/U y Pu/Am, que corresponden al cociente de las áreas obtenidas de los espectros debidamente ajustados, y corregido por las secciones eficaces de producción de rayos X, calculadas a partir de los rendimientos de fluorescencia, Coster Kroning y secciones eficaces de ionización para cada elemento. Estos cálculos se muestran en el siguiente apartado.

Además de los cocientes Pu/U y Pu/Am se ha utilizado la técnica RBS para medir la suma de las concentraciones del Pu y el U, ya que mediante esta técnica no se pueden obtener las concentraciones elementales porque no tiene resolución en masa suficiente para separar estos dos elementos. En este caso el programa de ajuste utilizado es el SIMNRA [7]. En este capítulo se recogen los resultados de experimentos realizados con protones de 3 MeV y de partículas alfa de 5,5 MeV, obtenidos con acelerador tándem del CNA.

## **6.2- SECCIONES EFICACES DE PRODUCCIÓN DE RAYOS-X**

Como se ha dicho anteriormente, ha sido necesario calcular las secciones eficaces de producción de rayos X para el Pu y para el Am porque no se han encontrado en ninguna publicación y no están contenidos en ningún programa de ajuste de rayos X<sup>1</sup>.

En algunos trabajos se utiliza en lugar del valor de las secciones eficaces de producción el de las secciones eficaces de ionización. Eso es una buena aproximación cuando se trabaja con las líneas K, sin embargo no es tan acertado cuando se trata de las líneas L.

El trabajo publicado por Cohen y Harrigan [8] en 1986 es el que presenta el mayor número de datos para calcular las secciones eficaces de producción de elementos desde el nickel ( $Z=28$ ) hasta el curio ( $Z=96$ ) para protones y partículas alfa. Este artículo incluye unas tablas de parámetros a partir de los cuales es posible obtener las secciones eficaces de producción de 16 de las principales transiciones que se producen tras la creación de vacantes en las tres subcapas L1, L2 y L3, para un rango amplio de energías de ionización. Cohen y Harrigan toman para llegar a estos datos teóricos los rendimientos de fluorescencia y las probabilidades de transición Coster Kroning de la famosa recopilación de M. O. Krause de 1979 [9], ampliamente utilizada por los investigadores en el área de los procesos de ionización de capas atómicas internas.

Para obtener la información sobre los cocientes Pu/U se ha hecho uso de las secciones eficaces calculadas a partir de los valores tabulados en este trabajo, y se ha interpolado en los casos en los que las energías de incidencia del haz primario no coincidían con las de las energías concretas de las tablas. Sin embargo, hay que tener en cuenta, que desde que se publicó este artículo se han realizado grandes avances en las predicciones teóricas y el volumen de datos experimentales es más de tres veces superior al de entonces. Además, los últimos datos experimentales son más precisos debido a las mejoras en los sistemas de espectrometría utilizados y a los programas de ajustes utilizados. Es por esto, que a pesar de lo atractivo que resultaba usar estos datos de probabilidad de emisión de rayos X, obtenidos fácilmente a partir de las tablas de Cohen y Harrigan, se decidió calcular también a mano los valores de las secciones eficaces de producción de las capas L1, L2 y L3 con datos recomendados de rendimientos de fluorescencia y de Coster Kroning que son más recientes, y comparar los resultados encontrados por ambos caminos.

---

<sup>1</sup> En el caso de uno de los sistemas utilizados en el microanálisis con electrones se obtenían resultados para el Pu porque el programa interpolaba los valores de todos los parámetros involucrados en el cálculo de concentraciones para este elemento, no porque tuviera datos relativos al plutonio directamente.



En concreto, se ha partido de los datos recomendados en la publicación de J.L. Campbell en 2003 [10]. Los valores recomendados de  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$ ,  $f_{12}$ ,  $f_{23}$  y  $f_{13}$  son elegidos por el autor tras una exhaustiva comparación entre los datos teóricos y experimentales disponibles. El valor recomendado de  $f_{13}$  incluye también la probabilidad de transición radiativa  $f_{13}^r$ , aunque la diferencia entre incluir esta última probabilidad y no incluirla es muy pequeña, siendo en el caso más desfavorable un máximo de un 2% para  $Z=96$ . Y por otro lado,  $\omega_1$  también está calculado teniendo en cuenta las transiciones radiativas  $f_{12}^r$  y  $f_{13}^r$  (las correcciones que introduce esta consideración no son despreciables para elementos de alto número atómico, como es el caso que nos ocupa). Las ecuaciones que utilizaremos para obtener las secciones eficaces de producción de las subcapas L1, L2 y L3 serán las que se vieron en el capítulo 3, que vuelven a escribirse en este apartado, donde en este caso  $f_{13} \equiv f_{13}(\text{obs}) = f_{13}^r + f_{13}$ . Se muestran en la tabla 6.1 los valores de  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$ ,  $f_{12}$ ,  $f_{23}$  y  $f_{13}$  utilizados para el U, Pu y Am.

Las secciones eficaces de ionización utilizadas para cada subcapa de los tres elementos se han tomado del artículo de Cohen & Harrigan de 1985 [11]. Merece la pena indicar que en primer lugar se usó el programa VIVALAB [12] como fuente de las secciones eficaces de ionización, por ser uno de los programas cuyo uso, la IAEA (International Atomic Energy Agency) y la comunidad IBA promueve en los últimos tiempos por su fácil manejo a la hora de simular espectros de PIXE y de RBS. Sin embargo, con este programa sólo se pueden obtener los valores de secciones eficaces hasta el U (problema con el que ya estamos familiarizados). Lo que se hizo fue tomar los valores de esta magnitud para los elementos de  $Z= 82, 84, 86, 88, 90, 92$  y extrapolar para  $Z= 94$  y  $95$ . En la Figura 6.1 pueden verse las curvas extrapoladas obtenidas para el caso concreto de protones de 3 MeV y de partículas alfa de 5.4 MeV, con idea de mostrar la variación de  $\sigma_{Li}^I$  con  $Z$ . Aunque a primera vista el resultado es bueno, los valores de la sección eficaz de ionización para el plutonio y el americio variaban mucho ( $\sim 10\%$  para L3) respecto a los tabulados en el trabajo de Cohen & Harrigan en el que las secciones eficaces estaban calculadas explícitamente para cada elemento, mientras que para el uranio y elementos anteriores para los que ninguna herramienta matemática es necesaria, los datos del VIVA LAB y del artículo son coincidentes. Por esto, y puesto que la mayoría del peso en el valor último de las secciones eficaces de producción se debe a cuánto vale la sección eficaz de ionización, no se ha querido tomar datos que vengan de ajustes y se ha optado por los datos calculados y tabulados en el artículo de 1985, a pesar de su antigüedad<sup>2</sup>. Lo que es reseñable es que no haya datos

---

<sup>2</sup> Además, de esta manera la única diferencia entre una corrección y otra se debe a los datos de  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$ ,  $f_{12}$ ,  $f_{23}$  y  $f_{13}$  recomendados por Krause y por Campbell.

experimentales y/o teóricos más modernos de esta magnitud para elementos más pesados que el uranio. Los datos numéricos de la sección eficaz de ionización para L1, L2 y L3 de los tres elementos de interés se recogen en la tabla 6.2.

$$\sigma_{L1}^X = \sigma_{L1}^I \omega_1 \quad (6.1)$$

$$\sigma_{L2}^X = (\sigma_{L2}^I + \sigma_{L1}^I f_{12}) \omega_2 \quad (6.2)$$

$$\sigma_{L3}^X = [\sigma_{L3}^I + \sigma_{L2}^I f_{23} + \sigma_{L1}^I (f_{13} + f_{12} f_{23})] \omega_3 \quad (6.3)$$

	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$	$f_{12}$	$f_{13}$	$f_{23}$
<b>Uranio</b>	0,19	0,506	0,444	0,035	0,67	0,14
<b>Plutonio</b>	0,21	0,473	0,463	0,03	0,68	0,23
<b>Americio</b>	0,22	0,487	0,473	0,03	0,68	0,22

Tabla 6.1: Rendimientos de fluorescencia y Coster Kronging utilizados en este trabajo.

	$\sigma_{L3}^I$	$\sigma_{L2}^I$	$\sigma_{L1}^I$
	(barn)		
<b>Uranio</b>	39,8	8,0	2,3
<b>Plutonio</b>	32,7	6,5	1,6
<b>Americio</b>	29,5	5,4	1,4

Tabla 6.2: Secciones eficaces de ionización para protones de 3 MeV de Cohen & Harrigan (1985).

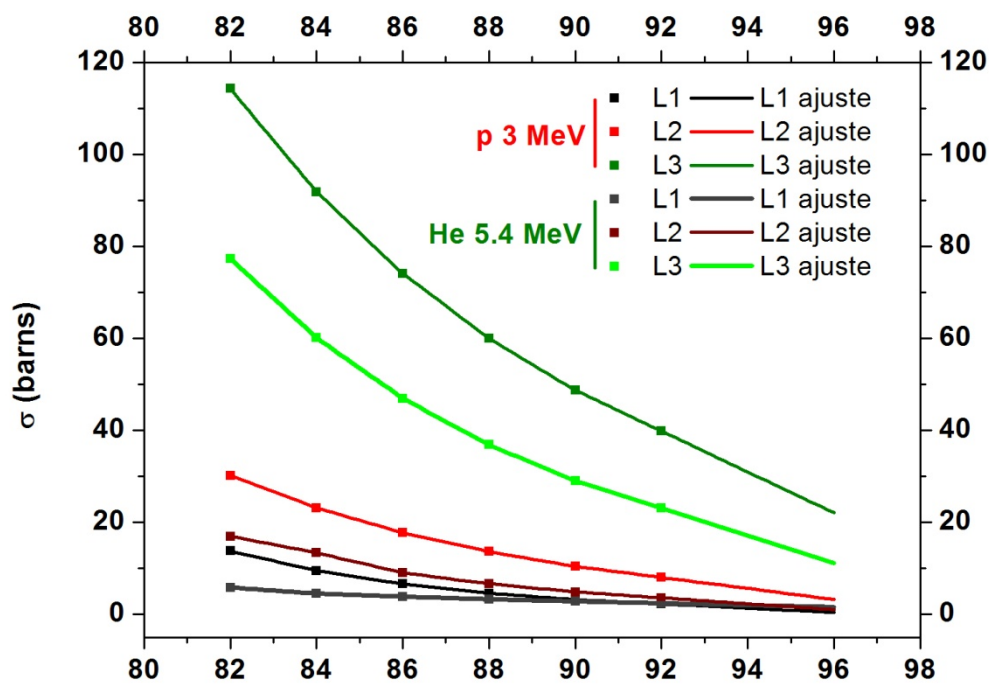


Figura 6.1: Extrapolación (ajustes) de los datos  $Z$  (puntos) de las secciones eficaces de ionización obtenidas del VIVA-LAB.

A continuación, se comparan las secciones eficaces de producción L1, L2 y L3 del uranio y el plutonio, obtenidos de las dos formas descritas. Por un lado, los encontrados a partir de las intensidades tabuladas de Cohen & Harrigan y de otro lado, los calculados utilizando los valores recomendados de Campbell de  $\omega_i$  y  $f_{ij}$  y las secciones eficaces de la referencia [11].

		Campbell			Cohen&Harrigan					
		$\sigma^X_{Li}$ (barn)								
		$\sigma^X_{L3}$	$\sigma^X_{L2}$	$\sigma^X_{L1}$	$\sigma^X_{L3}$	$\sigma^X_{L2}$	$\sigma^X_{L1}$	cociente $\sigma^X_{L3}$	cociente $\sigma^X_{L2}$	cociente $\sigma^X_{L1}$
p	Uranio	18,85	4,10	0,43	20,77	3,83	0,38	0,91	1,07	1,13
	Plutonio	16,34	2,94	0,34	17,87	2,89	0,32	0,91	1,02	1,06
$\alpha$	Uranio	10,62	1,74	0,45	11,8	1,70	0,40	0,90	1,02	1,13
	Plutonio	8,97	1,20	0,42	9,96	1,22	0,39	0,90	0,98	1,08

Tabla 6.3: Secciones eficaces de producción del plutonio y el uranio para protones de 3 MeV y partículas alfa de 5.4 MeV.

Como puede verse en la tabla 6.3, entre los valores encontrados por ambos caminos hay diferencias sistemáticas para distintos valores de energía. Para la subcapa L3, que es con la que fundamentalmente se ha trabajado, las variaciones son de un 10% aproximadamente, lo que nos indica que los distintos datos utilizados por los autores llevarían a discrepancias en las concentraciones calculadas del mismo orden. Sin embargo, lo que realmente importa a la hora de cuantificar los cocientes Pu/U o Pu /Am, que es lo que se ha planteado en estos análisis, es como de parecidos o diferentes son los valores de los cocientes  $\sigma_{L3}^X(U)/\sigma_{L3}^X(Pu)$  y  $\sigma_{L3}^X(Am)/\sigma_{L3}^X(Pu)$  con los que hay que corregir los cocientes entre las áreas de los picos obtenidas del ajuste de los espectros de rayos X. Los valores de los cocientes  $\sigma_{Li}^X(U)/\sigma_{Li}^X(Pu)$  para protones de 3 MeV y partículas alfa de 5,4 MeV hallados a partir de los datos anteriores se recogen en la siguiente tabla.

	Campbell			Cohen&Harrigan		
	$\sigma_{L3}^X(U)/\sigma_{L3}^X(Pu)$	$\sigma_{L2}^X(U)/\sigma_{L2}^X(Pu)$	$\sigma_{L1}^X(U)/\sigma_{L1}^X(Pu)$	$\sigma_{L3}^X(U)/\sigma_{L3}^X(Pu)$	$\sigma_{L2}^X(U)/\sigma_{L2}^X(Pu)$	$\sigma_{L1}^X(U)/\sigma_{L1}^X(Pu)$
<b>p</b>	1,15	1,33	1,25	1,16	1,32	1,20
<b><math>\alpha</math></b>	1,18	1,45	1,06	1,18	1,39	1,02

Tabla 6.4: Cocientes de las secciones eficaces de producción del U y el Pu para protones de 3 MeV y partículas alfa de 5.4 MeV.

De los datos de la tabla 6.4 se puede concluir que no hay diferencias entre el cociente de secciones eficaces para el U y el Pu para la subcapa L3, que es la que se ha empleado para calcular los cocientes elementales Pu/U. Para las otras dos subcapas las diferencias son menores de un 5%, estando estas discrepancias dentro de los márgenes de error. De hecho, los datos correspondientes a la subcapa L3 están mucho mejor determinados que los correspondientes a la L1, como ejemplo, se puede decir que la incertidumbre que Campbell estima para el valor recomendado de  $\omega_1$  es un 20% para elementos de Z comprendida entre 82 y 96, y sin embargo, para elementos de Z entre 55 y 96 la incertidumbre estimada para  $\omega_3$  es sólo del 5 %. Esto puede justificar que las diferencias encontradas para los resultados de las secciones eficaces y sus cocientes sean iguales en el caso de L3 y que haya alguna diferencia en el caso de L1. Todos los resultados de este capítulo corresponden a análisis hechos con el programa WINQXAS y los

ajustes se han realizado considerando los grupos de líneas de cada subcapa por separado, para que los errores en los ajustes de una de ellas no influya en los de las otras.

Los cocientes  $\sigma_{Li}^X(U)/\sigma_{Li}^X(Pu)$  para llegar a los cocientes elementales Pu/U que se ha decidido usar son los obtenidos a partir de las ecuaciones 6.1, 6.2 y 6.3, los datos recomendados de Campbell y las secciones eficaces de ionización la referencia [11]. Ya se ha visto que cuanto se usan las líneas L3 las dos correcciones calculadas son iguales, aunque hay que tomar parte por una o por otra si los grupos de líneas utilizadas son las L2 ó L1. Y lo que justifica elegir los datos de Campbell es que son los más recientes, experimentales y teóricos, y que cuando se han aplicado las dos correcciones a las áreas de cada subcapa, L3, L2 y L1, obtenidas de un mismo espectro, el conjunto de cocientes de secciones eficaces de Cohen & Harrigan, aplicado a los cocientes de áreas, proporcionaba valores de Pu/U elemental que diferían más entre sí que los alcanzados al utilizar las correcciones obtenidas a partir de los datos de Campbell.

Otra cosa importante a tener en cuenta es la variación del cociente de secciones eficaces del uranio y el plutonio con la energía, es decir, cómo cambia la corrección que debemos aplicar conforme el haz penetra en la muestra y pierde energía. Para eso hay que tener en cuenta varias cosas. Por un lado es importante valorar cuál es la pérdida de energía de cada tipo de haz en la partícula. Además hay que calcular la disminución de la sección eficaz de producción de rayos X entre la energía de incidencia y la energía más baja con la que sale de la muestra (en el caso de que la atravesase por completo, obviamente), y ver si ha dejado de ser significativa la producción de rayos X en algún momento del trayecto. Por último, hay que ver cómo cambia  $\sigma_{L3}^X(U)/\sigma_{L3}^X(Pu)$  entre las energías al principio y al final del recorrido, y decidir si la producción de rayos X todavía es relevante. Evidentemente para eso hay que conocer la composición de la muestra. Por eso, sólo se pudo optar por un cociente de corrección determinado después de haber llevado a cabo unos primeros análisis de las partículas. Aunque en este punto de la memoria no se han enseñado resultados de la composición de la muestra obtenidos mediante técnicas IBA, se adelantarán los cálculos de pérdida de energía en las partículas para poder describir el procedimiento de tratamiento de datos de forma coherente.

El poder de frenado para partículas alfa de 5.4 MeV en una partícula con la composición encontrada mediante PIXE y RBS (que se mostrará más adelante) es  $\approx 100$  keV/ $\mu m$  y para protones de 3 MeV es tan sólo de  $\approx 15$  keV/ $\mu m$ . Por lo tanto, al atravesar una partícula de 20  $\mu m$  de grosor (es el grueso estimado a partir de las imágenes de microscopio electrónico de barrido) las partículas alfa pierden aproximadamente 2.5 MeV y los protones tan solo 300 keV.

En la figura 2 se ve que la sección eficaz de producción de rayos X para las energías al principio y al final de la partícula no cambia prácticamente para los protones. Sin embargo, para

las partículas alfa esta magnitud entre 5.4 MeV y 3 MeV cambian casi en un orden de magnitud. Por eso la señal procedente de las alfas es más representativa de la superficie. Si ahora se presta atención a la variación del cociente  $\sigma_{L3}^X(U)/\sigma_{L3}^X(Pu)$  con la energía, figura 6.3, se ve que para protones el cociente no varía, por lo que la corrección calculada para la energía de incidencia es válida para el análisis completo. Para las partículas alfa este cociente varía en la zona de interés entre un 2% y un 3% (entre 1.18 y 1.22), pero dado que la producción es mayor para las energías más altas se ha decidido utilizar también en este caso el valor de la corrección en la superficie como representativo de todo el trayecto del haz a través de la partícula.

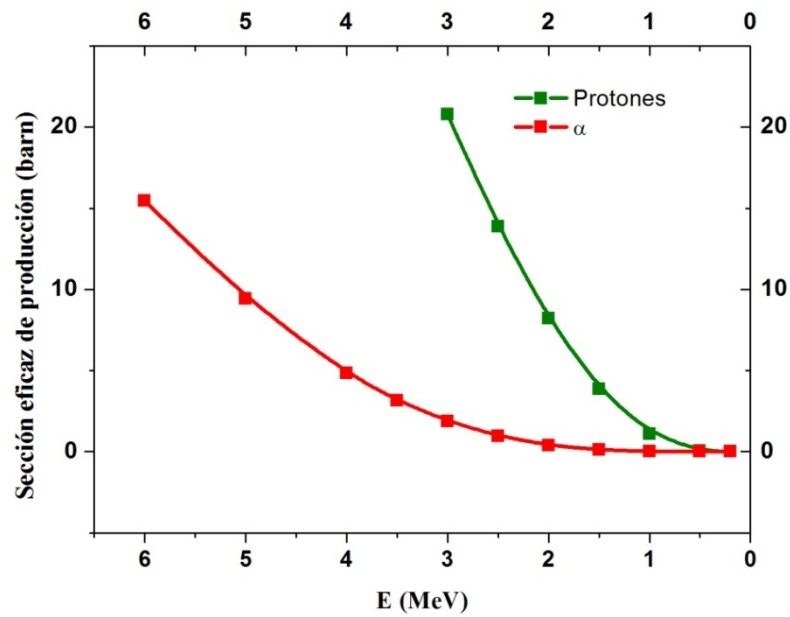


Figura 6.2: Variación de la sección eficaz de producción de rayos X con la energía, para protones y partículas alfa.

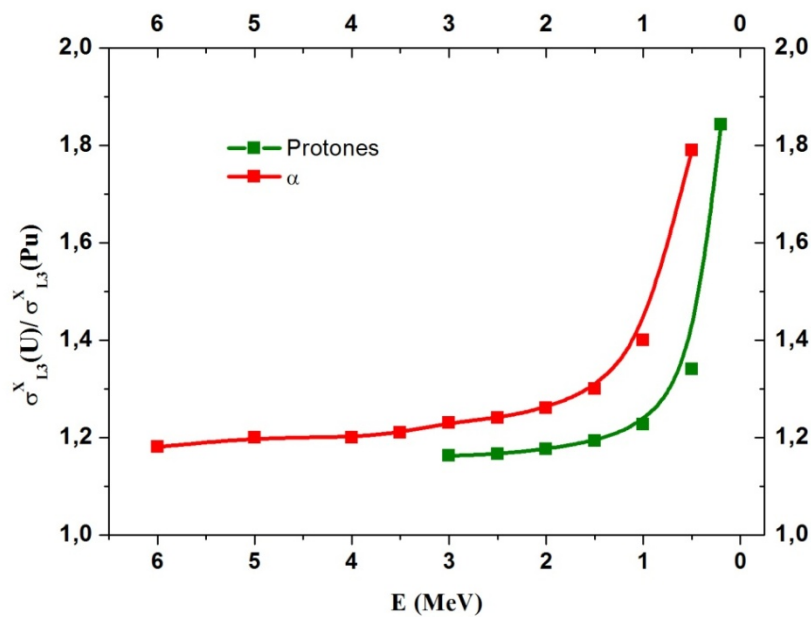


Figura 6.3: Variación del cociente  $\sigma_{L3}^X(U)/\sigma_{L3}^X(Pu)$  con la energía, para protones y partículas alfa.

Después de todo esto, los valores de las correcciones, debidas a las diferencias en las secciones eficaces de producción de los elementos analizados, para las dos haces de iones utilizados en los experimentos presentados en este capítulo, son:

**-Protones 3 MeV:**  $\sigma_{L3}^X(U)/\sigma_{L3}^X(Pu) = 1,15$

$$\sigma_{L3}^X(Am)/\sigma_{L3}^X(Pu) = 0,90^3$$

**-Partículas alfa 5,4 MeV:**  $\sigma_{L3}^X(U)/\sigma_{L3}^X(Pu) = 1,18$

$$\sigma_{L3}^X(Am)/\sigma_{L3}^X(Pu) = 0,89$$

## 6.3- DETERMINACIÓN DE LOS COCIENTES Pu/U Y Pu/Am

### 6.3.1 PROTONES DE 3 MeV

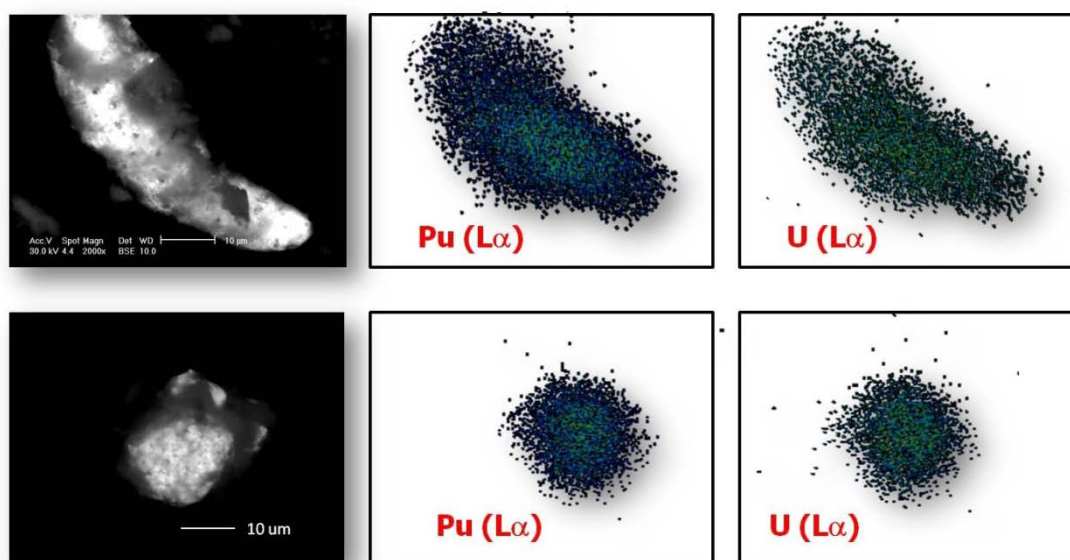
En los primeros experimentos que se realizaron con partículas calientes en la microsonda nuclear del CNA se utilizaron protones de 3 MeV. Como se dijo en el capítulo tres, en la cámara de vacío de la línea de microsonda hay varios detectores, y en este primer estudio se utilizaron: el detector Si(Li) de Gresham de 80 mm<sup>2</sup> de área activa, de 8 µm de ventana de Be y de 145 eV de resolución situado a 135° y un detector de partículas para RBS de Silicio de Ametek (Bu-CAM-300) de 300 mm<sup>2</sup> de tamaño y 15 keV de resolución para partículas alfa, situado a 143° en geometría Cornell. El sistema de adquisición de datos así como el sistema de barrido empleado para obtener mapas elementales también está descrito en el apartado 3.4.1 del capítulo 3. El tamaño del haz fue de 4 x 4 µm<sup>2</sup> y la intensidad ~ 800 pA.

Las muestras analizadas en este bloque de experimentos fueron: la partícula A1, de la que ya se han visto algunos resultados de microscopía electrónica, y una nueva partícula, que denominaremos como A3, ambas de Palomares. La partícula A3 fue aislada mediante espectrometría gamma e identificada en el microscopio electrónico de barrido siguiendo los procedimientos explicados anteriormente. Para poder localizar las micropartículas en la microsonda nuclear fue necesario marcar las posiciones de las partículas respecto a unas referencias puestas en los soportes de las mismas, esto se hizo con la herramienta de medir distancias del microscopio electrónico. Una vez situadas dentro del soporte metálico en el que se

---

<sup>3</sup> El razonamiento para llegar a este cociente es el mismo que el seguido para el caso el Pu y el U.

encontraban las partículas, se desplazaba el portamuestras, ya colocado en la cámara de vacío, con el goniómetro micrométrico que tiene acoplado, hasta alcanzar la zona deseada. A pesar de tener las partículas bien localizadas respecto a una referencia y de disponer de un goniómetro de precisión, sigue habiendo cierta indeterminación en la posición exacta donde colocar el haz, por eso, en primer lugar es necesario hacer un barrido algo mayor que el tamaño de las partículas para encontrar la señal de los rayos X del U y del Pu (la elegida fue la línea  $L\alpha$  para ambos elementos), que son exclusivos de la partícula radiactiva. Con los mapas que se obtienen ya se sabe con toda certeza donde se encuentra la partícula caliente y es posible hacer disparos puntuales en las distintas partes deseadas. En la figura 6.4 se muestran mapas elementares de las dos partículas analizadas.



**Figura 6.4:** Mapas de U y Pu de las partículas A1 y A3. A la izquierda de cada fila de imágenes aparece una imagen de electrones retrodispersados obtenida con el microscopio electrónico de barrido, donde aparece una longitud de referencia que es válida también para los mapas.

En estos mapas puede observarse que la resolución lateral de la microsonda no es tan buena como la del haz de electrones, como ya se comentó en capítulos anteriores. A pesar de eso, los mapas son lo suficientemente buenos como para poder ver que el U y Pu sólo están localizados en las partículas y pueden ser utilizados para poder elegir puntos de análisis en distintas zonas. Por ejemplo, en la partícula A1 puede verse que hay una zona donde la señal del Pu es más intensa. También en un primer análisis, puede apreciarse que en la partícula A1 la señal del Pu parece más intensa que la del U, mientras que en la partícula A3 los mapas de estos dos elementos son más parecidos.



En la primera configuración experimental, en el detector de rayos-X se usó un filtro de mylar de 50  $\mu\text{m}$  de grosor. Se escogió un filtro no muy grueso para poder detectar la señal de los elementos ligeros (Si, Ca, Fe, etc. ) que pudieran formar parte de la muestra, bien en el suelo que la rodea y/o recubre, bien en la propia partícula. Un espectro adquirido con estas condiciones es el que se muestra en la figura 6.5.

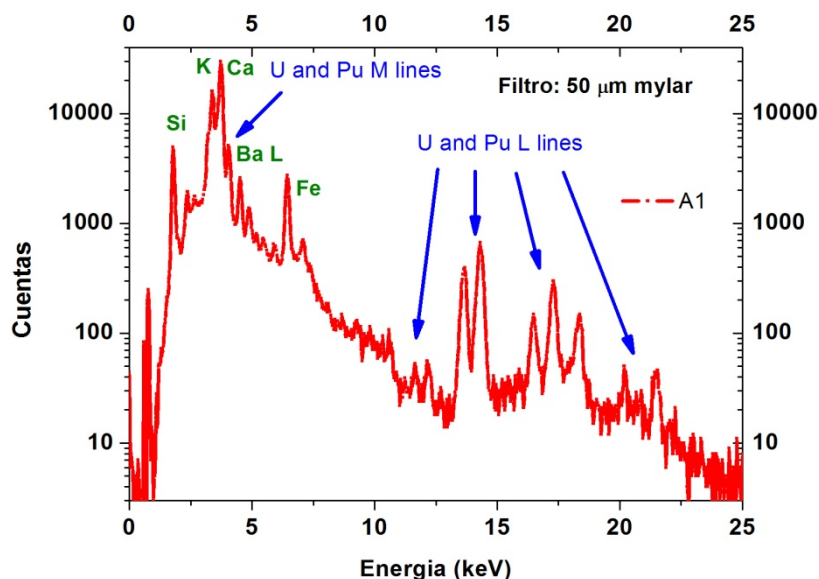


Figura 6.5: Espectro de PIXE de la partícula A1 con protones de 3 MeV y un filtro mylar de 50  $\mu\text{m}$ .

Una vez que se valoró que la presencia de otros elementos como el Si, Ca, Fe, etc, en las partículas era un porcentaje muy bajo, y que proviene con toda seguridad de los restos de suelo de los que están parcialmente cubiertas, se volvieron a repetir los experimentos con un filtro diferente. Se usó un filtro mylar de 1 mm de grosor. Con este filtro, las líneas L de elementos pesados que ya se observaban se han podido cuantificar con menos incertidumbre debido a la gran mejora en la razón señal/fondo. Este filtro reduce drásticamente las señales de rayos X de energía menor de 5 keV, que son tan intensas que producen apilamiento de pulsos en la zona de energías superiores. Además, el filtro impide que los protones retrodispersados en la muestra puedan alcanzar al detector de rayos X, lo cual sería una fuente de ruido en el espectro PIXE. Con todo esto, el fondo en la región de mayor interés (10-23 keV) se redujo un factor 20. Esta disminución en el fondo no sólo es fundamental para un análisis correcto de los picos de las emisiones L del Pu y del U, sino que en este caso, con protones de 3 MeV, ha permitido detectar y cuantificar el Am, cuya señal es muy pequeña y solapa con otros picos más intensos.

Un espectro, medido en estas condiciones de cada una de las partículas analizadas, se presenta en la Figura 6.6. Los espectros no están normalizados.

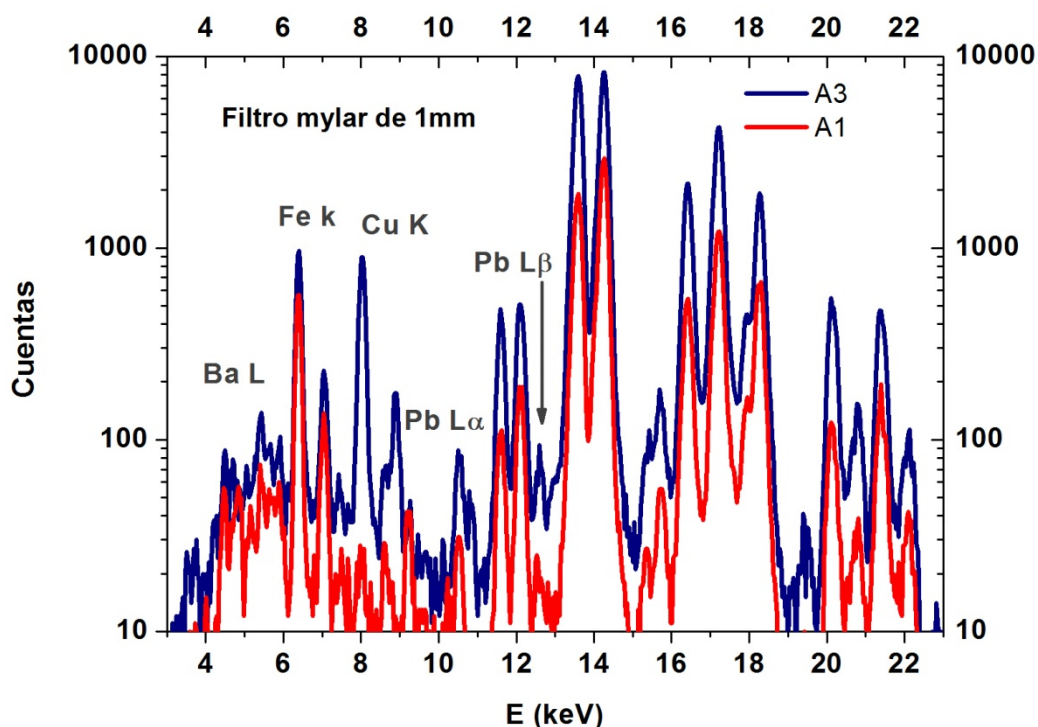


Figura 6.6: Espectros sin normalizar de PIXE de A1 y A3 con un filtro mylar de 1mm.

Se pueden identificar en los espectros de A1 y A3 rayos X del Ba, Fe, Cu y Pb. Todos los demás picos son del Pu, U y Am. En el caso del Cu que aparece en la medida de la partícula A3 puede deberse a que el haz incidiera parcialmente en el soporte de la muestra. Esta partícula es muy pequeña, como se ve en la figura 6.4 y es muy fácil que parte del haz esté fuera de la misma. En cualquier caso, el número de cuentas en el pico de uranio o del plutonio es entre 10 y 20 veces superior al del Fe o el Cu, a pesar de que la sección eficaz de ionización para el U y el Pu es aproximadamente 20 veces menor que para el Fe y 10 veces menor que para el Cu. Por lo que teniendo en cuenta lo anterior y las diferencias en la transmisión de los rayos X característicos de cada elemento, se puede deducir que la concentración del Fe y el Cu en la partícula, en el caso que las señales de ambos procedan de ésta, es unas 100 veces menor (en porcentaje atómico) que la de los elementos transuránicos. Mapas de Cu, U y Pu de A3 se presentan en la figura 6.7 para evidenciar que el soporte de esta partícula tiene un alto contenido en Cu. El soporte de A1 es de otro tipo y no contiene Cu.

Una ampliación de la región de las líneas L del Pu y del U, con cada pico etiquetado se presenta en la figura 6.8.

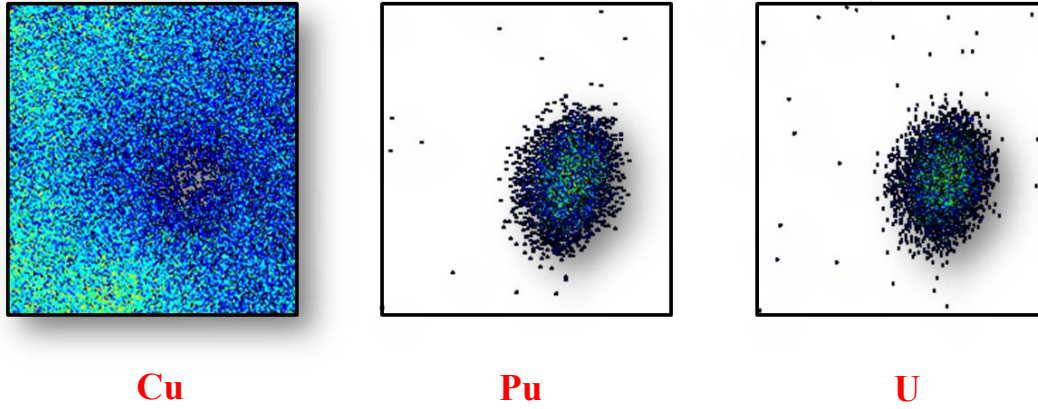


Figura 6.7: Mapa de 50x50  $\mu\text{m}$  de A3.

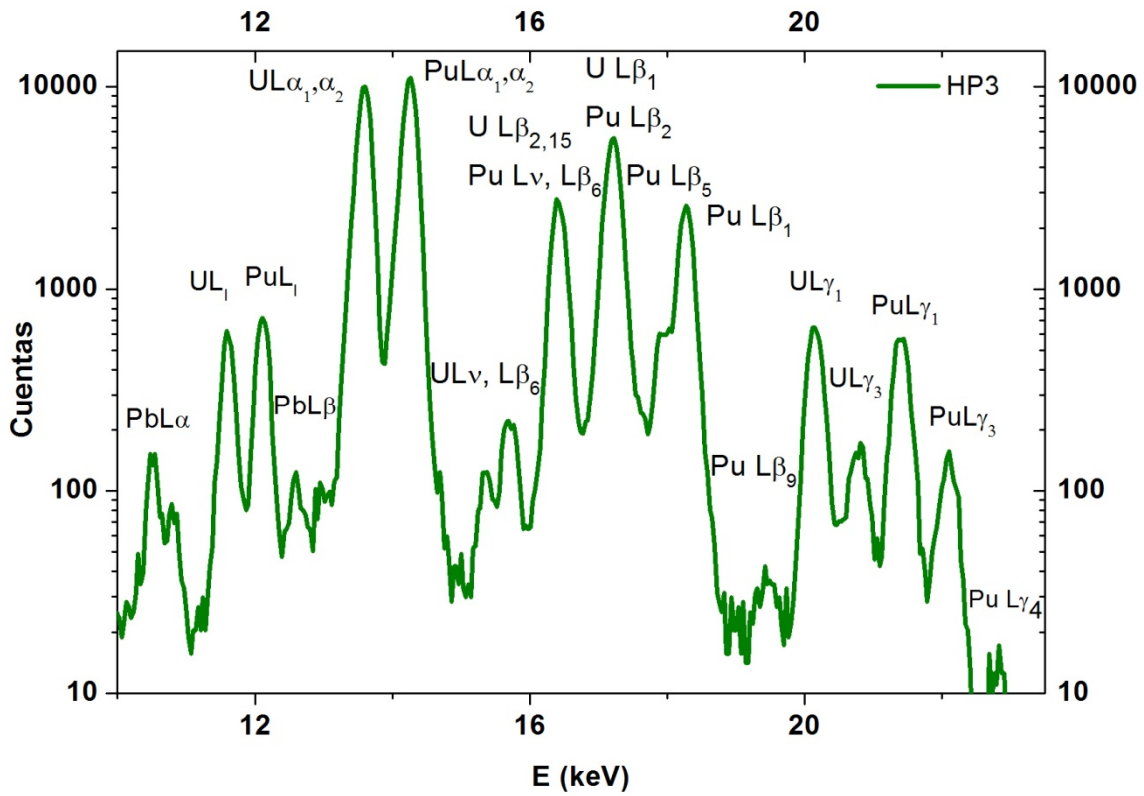


Figura 6.8: Detalle de las líneas L del U y del Pu.

La expresión que nos lleva al cociente elemental  $\text{Pu}/\text{U}^4$  es:

<sup>4</sup> Deducción análoga es la que se hace para el cociente  $\text{Pu}/\text{Am}$ .

$$\frac{Pu}{U} = \frac{\sum Pu}{\sum U} \cdot \frac{\varepsilon_U}{\varepsilon_{Pu}} \cdot \frac{\sigma_U}{\sigma_{Pu}} \cdot \frac{T_U^{Mylar}}{T_{Pu}^{Mylar}} \cdot \frac{T_U^{Muestra}}{T_{Pu}^{Muestra}} \quad 6.4$$

Si empezamos de atrás hacia adelante tenemos que el último factor es la absorción en la muestra y en el filtro del detector de los rayos X del Pu y del U. A partir de la aplicación de la referencia [13] se ha obtenido el valor de intensidad transmitida de las líneas  $L\alpha$  del U y el Pu (que son las principales de la subcapa utilizada para cuantificar, la L3) a través del filtro y a través de una muestra de  $UO_2$  de densidad  $2 \text{ g/cm}^3$  [14], de espesor  $20 \text{ }\mu\text{m}$  (como se ha dicho es el espesor medio estimado a partir del microscopio electrónico en estas partículas). El resultado es el siguiente:

$$\frac{T_U^{Mylar}}{T_{Pu}^{Mylar}} \cdot \frac{T_U^{Muestra}}{T_{Pu}^{Muestra}} = \frac{0.99642}{0.99682} \cdot \frac{0.742}{0.766} \approx 0.97$$

Este valor fue recalculado cuando se supo la composición real de las partículas y en ese caso el cociente de las transmisiones en la muestra pasaba de ser un 0.97 a un 0.98, por lo que el total de las transmisiones pasaría a ser en lugar de un 97% un 98%. Dado que en el cálculo completo hay incertidumbres mucho mayores que el error que se puede cometer si no se tiene en cuenta la corrección por la diferente absorción del U y el Pu, esta corrección no se ha tenido en cuenta. Por otro lado, la eficiencia del detector a las energías de emisión  $L\alpha$  de los dos elementos es la misma y prácticamente 1, ya que típicamente se encuentran en la parte constante de este parámetro para cualquier detector Si(Li), y concretamente para el que se ha usado en estas medidas.

Por lo tanto, la expresión de la ecuación 6.4 se reduce al cociente de las áreas ( $\Sigma Pu/\Sigma U$ ) multiplicado por el cociente de las secciones eficaces de producción de los dos elementos ( $\sigma_U/\sigma_{Pu}$ ). Con todo esto, se llega a los resultados de la tabla 6.5.

	$\Sigma U$ (L3)	$\Sigma Pu$ (L3)	$\Sigma Am$ (L3)	$Pu/U$ Corregido ( $\pm 1\%$ )	$Pu/Am$ Corregido ( $\pm 10\%$ )
<b>A1-1</b>	36479	53251	498	1,68	107
<b>A1-2</b>	23575	44603	328	2,18	136
<b>A1-3</b>	23815	47305	344	2,28	138
<b>A1-4</b>	29983	46094	419	1,77	110
<b>A1-5</b>	18226	28596	309	1,80	93

	$\Sigma U$ (L3)	$\Sigma Pu$ (L3)	$\Sigma Am$ (L3)	$Pu/U$ Corregido ( $\pm 1\%$ )	$Pu/Am$ Corregido ( $\pm 10\%$ )
<b>A3-1</b>	75325	80547	774	1,23	104
<b>A3-2</b>	61516	68555	617	1,28	111
<b>A3-3</b>	97805	102201	1215	1,20	84

Tabla 6.5: Áreas sin normalizar y cocientes elementales corregidos por las correspondientes secciones eficaces de producción. Las incertidumbres son sólo las estadísticas y del ajuste realizado con el programa WINQXAS.

Los resultados mostrados en la tabla anterior corresponden a distintos análisis puntuales en cada partícula (estos aparecen acompañados de una incertidumbre que sólo considera los errores estadísticos y del ajuste<sup>5</sup>). Asociar una incertidumbre que considere otras fuentes de error es difícil teniendo en cuenta el procedimiento de tratamientos de datos. De los valores  $Pu/U$  puede decirse, que para la partícula A1 presentan variaciones de unos puntos a otros (de 1.7 a 2.3), mientras que para la A3 el cociente es más uniforme y próximo a 1.3. Que el cociente  $Pu/U$  sea distinto de un punto a otro puede deberse a que haya heterogeneidades laterales (como ya vimos con el microscopio electrónico) o a que haya perfiles de concentración en profundidad en algunas zonas de la partícula. Sólo con este estudio no puede saberse nada más. Las diferencias en los resultados de  $Pu/U$  para las dos partículas indican claramente que no tienen la misma composición. Esto no es raro ya que cada partícula puede provenir de distintas partes de una misma bomba o de bombas diferentes. También puede ser que al provenir de distintos puntos de

<sup>5</sup> Los valores de  $\chi^2$  de los ajustes ha estado entre 1.5 y 3 en todos los casos.

muestreo hayan estado sometidas a diferentes agentes externos que hayan provocado en una pérdida preferencial de un elemento respecto a otro. En cualquier caso, esto no es de extrañar, ya que en el capítulo 5 ya se vio que en el espectro de rayos X de una de las dos partículas presentadas, la A2, aparecía más U que Pu. En la figura 6.9 se muestran las emisiones  $L\alpha$  del U y el Pu de todos los espectros de PIXE de A1 y A3, normalizados para cada partícula al máximo del uranio, para poder ver rápidamente la diferencia relativa entre este elemento y el plutonio de un punto a otro. Para A1 puede apreciarse que las alturas relativas de los picos cambia de unos puntos a otros de manera significativa, el punto donde la altura relativa del Pu es mayor es el 3 (curva rosa) y en el que es menor es el 1 (curva verde), que es lo que reflejan los cocientes de la tabla 6.5. En el caso de A3 el U y el Pu de todos los espectros tienen alturas relativas muy parecidas, como ya habíamos visto. Parece evidente que las diferencias encontradas en los cocientes Pu/U no son debidas al ajuste.

En cuanto a los cocientes Pu/Am decir que debido al bajo recuento del Am y la difícil deconvolución de los picos de este elemento y del Pu, que es más de 100 veces más intenso, es aventurado decir si los cambios de unos puntos a otros se deben a heterogeneidades reales o fluctuaciones estadísticas (un detalle del ajuste del Am con el Axil puede verse en la figura 6.10). Lo que sí puede deducirse es que la concentración de Am es del orden de 100 veces menor para el Am que para el Pu, que ya es una importante aportación ya que es la primera vez que se han publicado resultados de este elemento obtenidas mediante técnicas IBA en este tipo de muestras (al menos no se ha podido encontrar ninguna referencia en la bibliografía). Como posteriormente se han medido las concentraciones absolutas de estos dos elementos en estas mismas partículas, mediante otra técnica no destructiva, se podrá comprobar la bondad de estos datos.

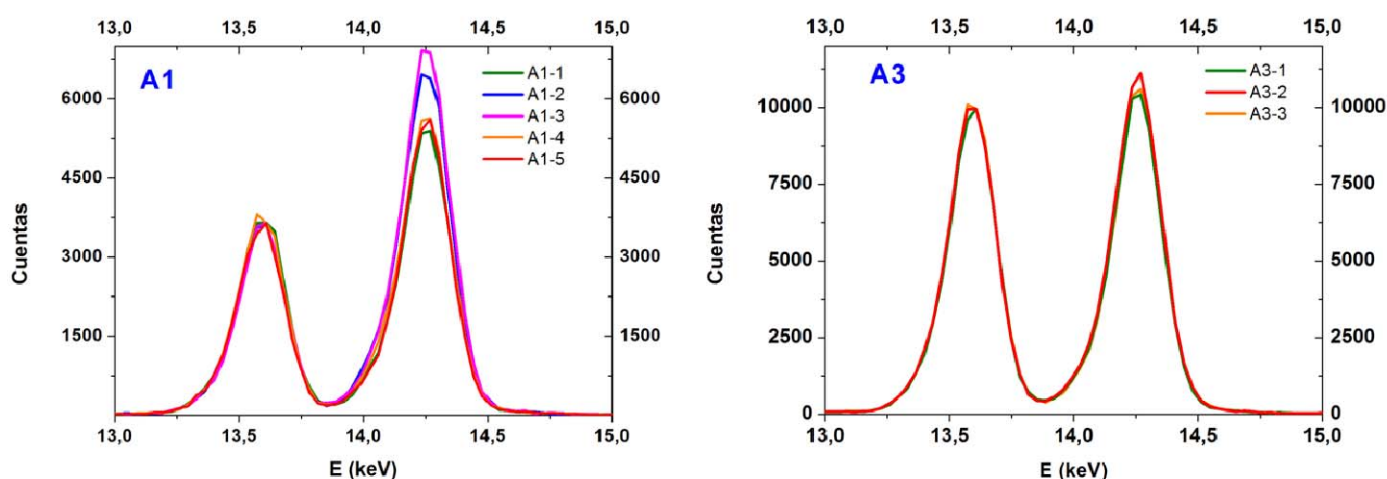


Figura 6.9: Picos  $L\alpha$  del U y el Pu, normalizados al máximo del U de todos los puntos analizados en A1 y A3.

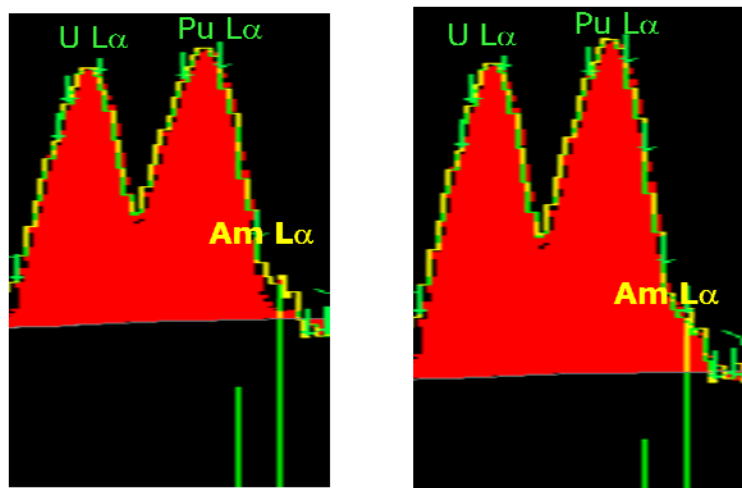


Figura 6.10: Ajustes (espectro rojo) sin Am (izquierda) y con Am (derecha).

La composición global y el espesor de las partículas en  $\text{at}/\text{cm}^2$  se han determinado mediante RBS. En la figura 6.11 se muestran el espectro de RBS correspondiente a uno de los puntos analizados de la partícula A3.

Los espectros de RBS de estas muestras están formados por dos partes bien diferenciadas. La señal de la partícula caliente está separada casi completamente de la señal de la cinta de carbono que hace las veces de sustrato. Las alturas de los sustratos se han utilizado para controlar la dosis acumulada en cada medida y así normalizar todos los espectros de RBS y de PIXE para poder compararlos. Los ajustes de estos análisis con protones de 3 MeV son complicados porque las secciones eficaces para estas energías no son de tipo Rutherford para ningún elemento salvo para el U y el Pu. Las secciones eficaces que han hecho falta para ajustar los elementos ligeros se han tomado de [15]. Por otro lado, el programa de ajuste SIMNRA sólo contiene datos (secciones eficaces, poderes de frenado) hasta el U. Teniendo en cuenta además que la resolución en masa de RBS no permite distinguir las señales del U y del Pu, la simulación se ha realizado incluyendo exclusivamente el U como elemento pesado, aunque los resultados que obtengamos corresponderán en realidad a la suma del U y Pu. (Esto es válido porque los valores de sección eficaz y poder de frenado para estos 2 elementos son muy similares)



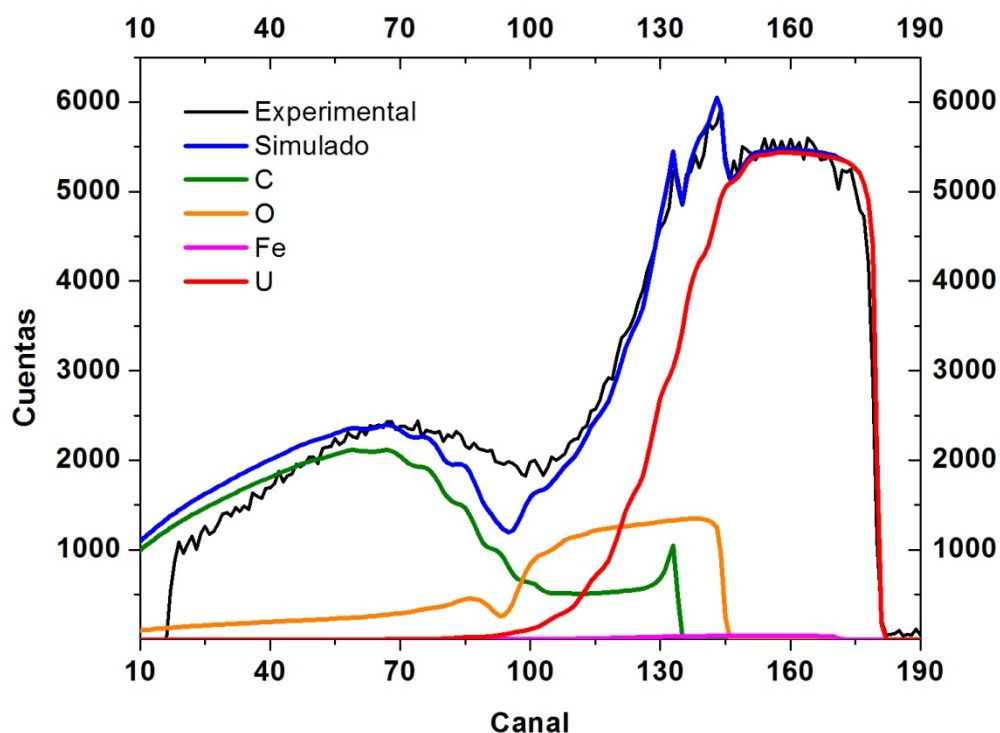


Figura 6.11: Ajuste del espectro de RBS del punto A3-1.

Como se ve en la figura anterior estas muestras están formadas principalmente por U (U+Pu), O y C, además de una pequeña cantidad de otros elementos de Z intermedia como el Fe, que a partir de los ajustes de RBS se puede estimar en menos un 2% atómico, ya que cambios en la composición de más de esta cantidad impiden obtener una buena simulación. Además esto es coherente con los resultados de PIXE.

A partir de los análisis de RBS, se llega a la concentración absoluta de Pu+U de la partícula. Sin embargo, combinando este dato con los cocientes Pu/U obtenidos mediante PIXE se pueden deducir las contribuciones individuales de cada elemento. Los análisis de RBS en los distintos puntos de las 2 partículas analizadas indican que la concentración de U+Pu oscila entre un 7% y un 15 % atómico. Además, en los espectros pueden observarse en algunos puntos perfiles de concentración en profundidad. En el caso de A1 los espesores de la partícula en  $\text{at}/\text{cm}^2$  de un punto a otro son muy diferentes mientras que para A3 son similares. En las imágenes de la Figura 5.13 del capítulo 5 ya se podía ver que los grosores de A1 eran variables a lo largo de la partícula, sin embargo, A3 es una partícula más pequeña y más parecida a una esfera (figura 6.12), lo que justifica lo que se ve en los espectros de RBS (Figura 6.13).



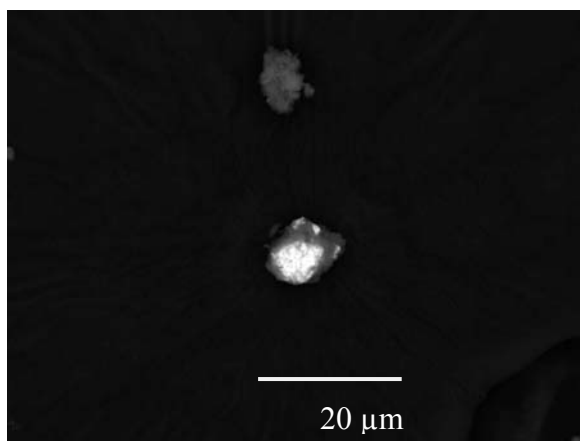


Figura 6.12: Imagen de electrones retrodispersados de A3.

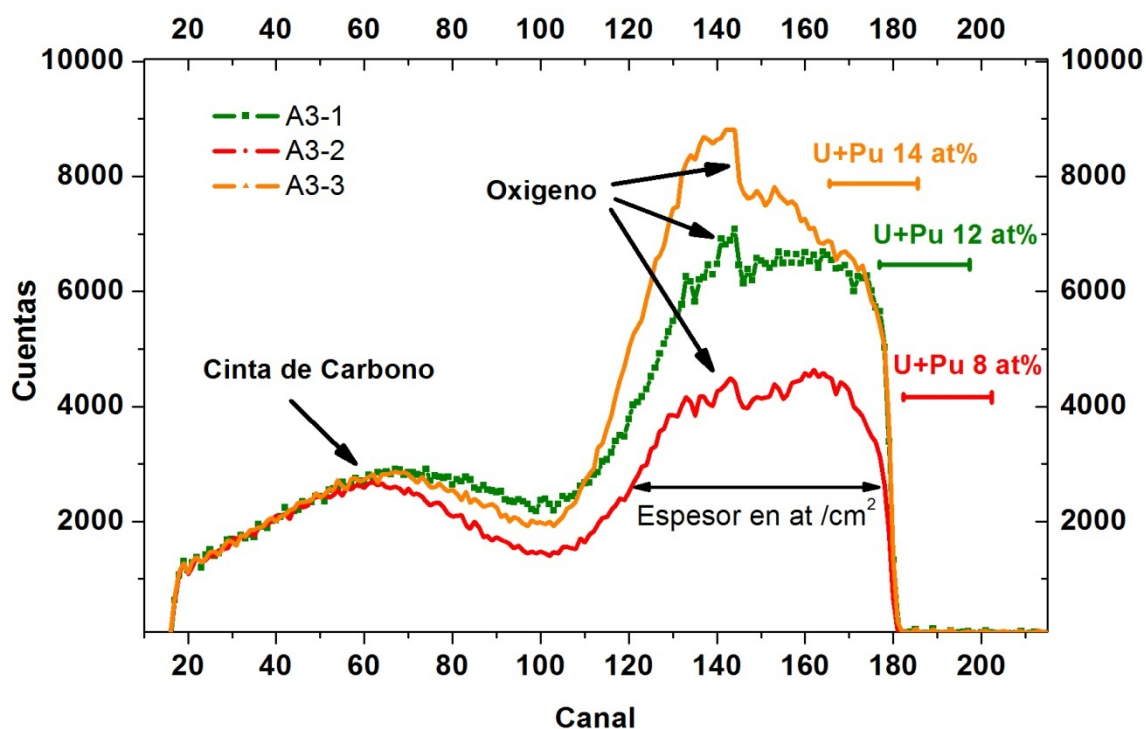


Figura 6.13: Espectro de RBS de los tres punto analizados de A3.

En la Figura 6.13 se aprecia que en dos de los puntos la suma U+Pu es aproximadamente constante en profundidad, mientras que en el punto 3 hay un aumento de un 2 % entre la superficie de la partícula (12 at%) y en interior (14 at%). Con esta técnica no se puede saber si ese gradiente corresponde a un aumento en la concentración del U, del Pu o de los dos a la vez. En cualquier caso, en A3 no hay ningún perfil pronunciado de estos elementos. El espesor de A3 es  $\sim 8 \times 10^{19}$  at/cm<sup>2</sup>. El caso de A1 es diferente. Para esta partícula, las diferencias de unos puntos

a otros son más acusadas, tanto en lo ya comentado del espesor, como en los gradientes encontrados. Los espectros de RBS de esta partícula se han separado en dos figuras. En la figura 6.14 aparecen espectros que presentan un perfil pronunciado desde la superficie, y además en estos casos sólo se ven las señales procedentes de la partícula y del sustrato, que están bien diferenciadas. En la figura 6.15 están recogidos los espectros que muestran zonas de la partícula más homogéneas (subida de la señal de U+Pu más abrupta y menos gradiente), que además son más estrechas, y también aparece una señal intermedia entre las correspondientes a las de la partícula y la de la cinta de carbono, que puede deberse a restos de suelo que haya debajo de la partícula. Para que sea más fácil entender los resultados de RBS de esta partícula se muestra de nuevo una imagen de microscopía de A1 (figura 6.16), donde indican los puntos de análisis.

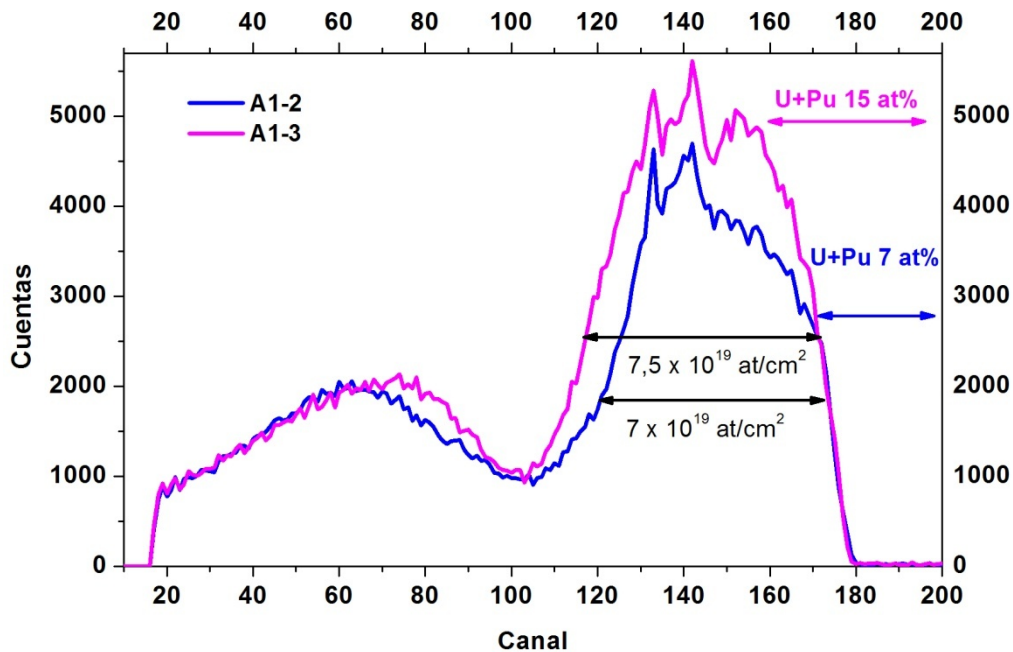


Figura 6.14: Espectro de RBS de A1-2 y A1-3.

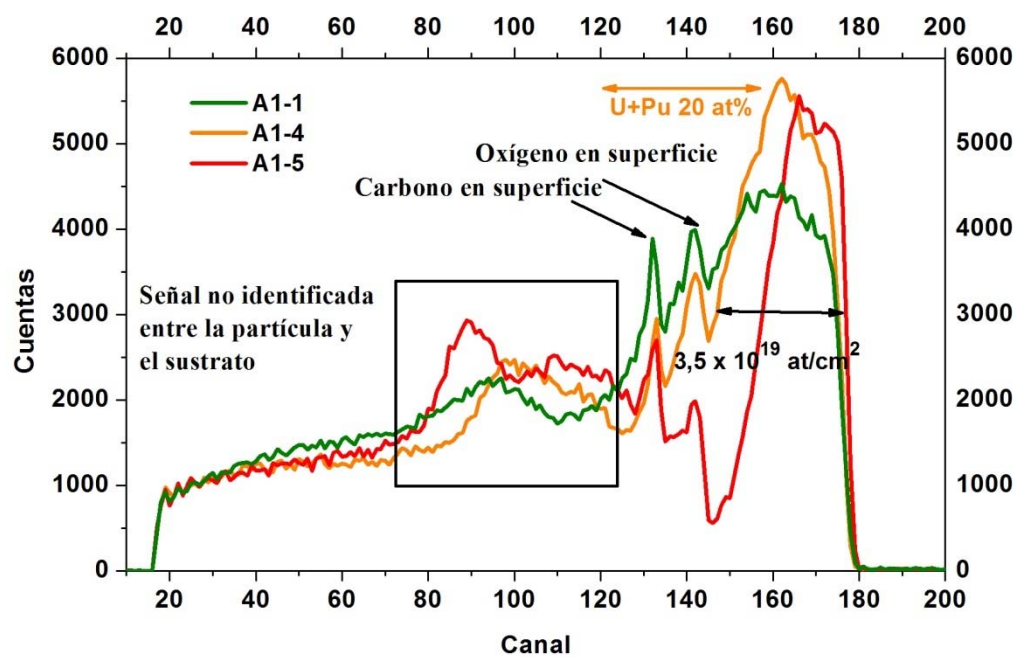


Figura 6.15: Espectro de RBS de A1-1, A1-4 y A1-5.

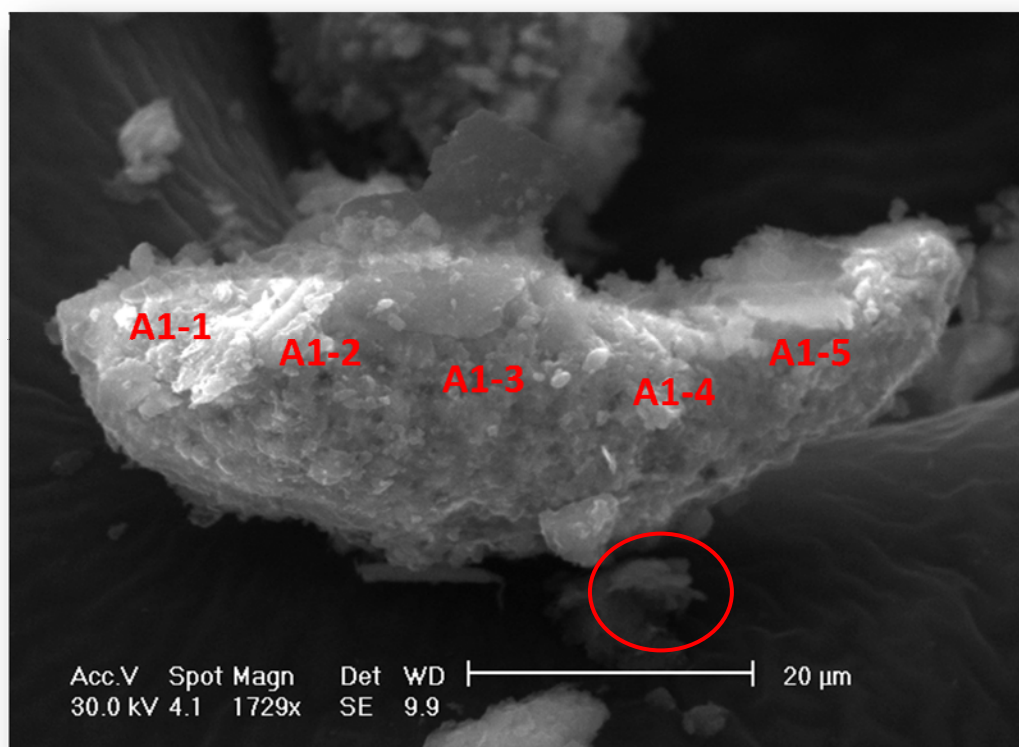


Figura 6.16: Imagen de microscopía electrónica de A1 con los puntos de análisis indicados.

En la imagen anterior se ve que los puntos más gruesos son los intermedios, A1-2 y A1-3, y que los demás puntos de análisis no están en contacto con la cinta de carbono del soporte, por lo que el haz puede dar en restos de suelo, la orientación en la microsonda no es la de la imagen anterior, por lo que puede ser que haya partículas de suelo como la que ve debajo de A1-4 en la figura, que aquí no se aprecien en la imagen de la Figura 6.16. Además, la parte final de A1 cae sobre un poro de la cinta de grafito. En conclusión, aunque los espectros de los puntos 1, 4 y 5 no son fáciles de interpretar, la señal debida a la partícula y al sustrato son claramente identificables, y esto es lo interesante para obtener el espesor de la partícula.

Respecto al hecho de que las partículas estén formadas además de por Pu y por U por C y por O puede sorprender. En principio el combustible nuclear de las bombas podría estar en forma de Pu y U metálicos [16], aunque también es posible encontrar en la bibliografía que el material fisiónable en un arma nuclear se prepara como óxidos mixtos [17]. La composición original de las bombas de Palomares ha permanecido oculta durante mucho tiempo, de hecho, su contenido en U es un dato que se ha publicado recientemente (esto se habla con detalle en el Capítulo 8 de la memoria), ya que hasta hace poco se pensaba que eran bombas sólo de Pu. Dar con datos oficiales sobre la composición real de las bombas sigue siendo imposible. En cualquier caso, la presencia del Pu y el U en forma de óxidos es conocida y la incorporación del C como elemento constituyente pudo ser en la etapa de la explosión, debido a las altas temperaturas alcanzadas. Además, hay que tener en cuenta que el suelo de Palomares es rico en sílico-carbonatos, por lo que es posible que se formen complejos del tipo  $(\text{Pu}, \text{U})\text{O}_2(\text{CO}_3)_{1,2,3}^{-(2,4,6)}$ . En este punto, sería conveniente conocer el estado químico del Pu y el U y así poder deducir algo más, pero mediante RBS no es posible. Se ha utilizado el  $\mu$ -XANES en distintos trabajos [18,19] para estudiar el estado de oxidación de Pu y del U en partículas calientes. Sin embargo, los resultados son difíciles de interpretar, ya que no existen referencias de estos elementos con distintos estados de valencia con los que comparar, por lo que la aplicación de esta técnica no arroja tampoco ningún resultado definitivo, al menos de momento.

Finalmente, se ha podido hacer una estimación de la densidad de las partículas comparando el espesor ( $\text{at}/\text{cm}^2$ ) obtenido mediante RBS para la composición final  $\text{U}_a\text{Pu}_b\text{O}_c\text{C}_d$  y el espesor físico ( $\mu\text{m}$ ) determinado directamente de las imágenes de microscopía electrónica de barrido [20]. La densidad encontrada para A1 es de  $\sim 2.3 \text{ g}/\text{cm}^3$  y de  $\sim 1.8 \text{ g}/\text{cm}^3$  para A3. Aunque puede haber ciertos factores que introducirían modificaciones en estos valores hallados para la densidad, como la porosidad de las partículas, estos resultados son coherentes con la densidad publicada para óxidos de U y Pu del tipo  $\text{UO}_2$  y  $\text{PuO}_2$  creados mediante calcinación [14].

Además, en estos compuestos la valencia del U y el Pu es IV, que coincide con el estado de oxidación predominante encontrado por  $\mu$ -XANES en partículas de Thule [18,19].

### 6.3.2 ALFAS DE 5.45 MeV

El hecho de haber encontrado en algunos puntos de análisis perfiles de concentración, que indican que en algunas partes de las muestras hay en la superficie menos U, o menos Pu, o una disminución de los dos, respecto al interior de las partículas, es muy importante desde el punto de vista medioambiental y radioecológico. La contaminación en forma de partículas calientes en Palomares, es la que presenta el mayor porcentaje de actividad, y es crucial conocer sus propiedades físico-químicas a la hora de valorar los riesgos ambientales y para la salud. Las partículas de este tamaño (decenas de micras) son demasiado grandes para suponer un riesgo por inhalación, ya que no pueden ser resuspendidas por los vientos típicos de esta zona [21]. Sin embargo, las consecuencias de que las partículas puedan estar interaccionando con el medio en el que se encuentran, de manera que esté disolviéndose preferencialmente el U, el Pu o ambos por igual de la superficie, puede conllevar otros peligros radioecológicos, que irían aumentando con el paso del tiempo. Por eso, aunque en este trabajo no se presentarán análisis ambientales ni de riesgos para la salud, si se intentará caracterizar estas partículas lo más ampliamente posible, aplicando técnicas normalmente empleadas en otros ámbitos y desarrollando nuevos procedimientos de medida en el caso que sea necesario, para que con los resultados obtenidos, especialistas en otros campos puedan sacar conclusiones sobre los riesgos derivados de la presencia de esta contaminación en cada entorno.

Desde el punto de vista de las técnicas IBA, para poder determinar si las variaciones en los cocientes Pu/U encontrados por PIXE, y los gradientes de concentración que reflejan los espectros de RBS corresponden a un empobrecimiento en superficie de algún elemento concreto hay que realizar otro experimento complementario a los anteriores. En este caso, lo que se hizo fue repetir las medidas intentando incidir en los mismos puntos de las partículas (evidentemente esto sólo puede considerarse de una manera aproximada) con un haz distinto. Lo que se buscaba era un haz de partículas que tuvieran un mayor poder de frenado y para el que la sección eficaz de producción de rayos X disminuyera rápidamente, de manera que proporcionara información más representativa de la superficie que del interior de las partículas. Por esto, se eligieron partículas alfa de 5.45 MeV. La posibilidad de usar protones de menor energía se descartó porque para protones de 1 MeV el poder de frenado es de 31 keV/ $\mu$ m, mientras que para alfas de 5.45 MeV sube hasta 100 keV/ $\mu$ m, además la sección eficaz de producción decae más

rápidamente para partículas alfa que para protones, por lo que el análisis es más superficial para las primeras que para los segundos (ver apartado 6.2).

Los resultados obtenidos con partículas alfa son los siguientes:

	U (L3)	Pu (L3)	Am (L3)	Pu/U Corregido ( $\pm 1\%$ )	Pu/Am Corregido ( $\pm 10\%$ )
<b>A1-1</b>	77121	122343	823	1,87	134
<b>A1-2</b>	94372	144875	1105	1,81	118
<b>A1-3</b>	57049	89367	518	1,85	155
<b>A1-4</b>	37744	59166	480	1,85	111
<b>A1-5</b>	2918	4793	<LOD	1,94	

	U (L3)	Pu (L3)	Am (L3)	Pu/U Corregido ( $\pm 1\%$ )	Pu/Am Corregido ( $\pm 10\%$ )
<b>A3-1</b>	163548	172129	1350	1,24	115
<b>A3-2</b>	115820	125560	889	1,28	127
<b>A3-3</b>	89382	94803	734	1,25	116

Tabla 6.6: Áreas sin normalizar y cocientes elementales corregidos por las correspondientes secciones eficaces de producción para partículas alfa de 5.45 MeV. Las incertidumbres son sólo las estadísticas y del ajuste realizado con el programa WINQXAS.

Lo primero que puede observarse es que los cocientes Pu/U no sólo son los mismos para los tres puntos de A3, como en el caso de los protones, sino que también son homogéneos para el caso de A1, a diferencia de lo que se obtuvo con protones. El promedio de los cocientes Pu/U es el mismo en el caso de A3 con los dos tipos de haz (1.24-1.26), mientras que para A1 hay una pequeña diferencia, pues para protones el valor medio del cociente es de 1.94 y para partículas alfa de 1.85. Sin embargo, hay que tener en cuenta que todo el peso de esta variación recae sobre los puntos A1-2 y A2-3, que son los únicos que presentan un valor distinto, y bastante más alto, en el caso de protones (2.2 y 2.3 respectivamente). Además, estos coinciden con los puntos en los que a través del RBS veíamos los gradientes de concentración más pronunciados, en el caso de A1-3, se pasaba de un 7% en la superficie a un 15 % en el interior de la partícula (figura

6.14). Con estos datos se puede concluir que la distribución del cociente Pu/U es homogéneo en superficie en A1 y en A3, pero que en A1 hay puntos (al menos dos) en los que hay un gradiente de concentración en profundidad, que corresponden a un aumento del Pu en el interior, ya que los cocientes Pu/U son mayores para protones en estos puntos. Comparando los espectros de PIXE para ambos tipos de haz, una vez normalizados, puede observarse que hay diferencias en el pico del Pu en los puntos donde hay gradiente por RBS (A1-2 y A1-3) y no las hay en los puntos que no hay perfiles en los análisis de RBS (A1-4 y A1-5) (figura 6.17 y 6.18).

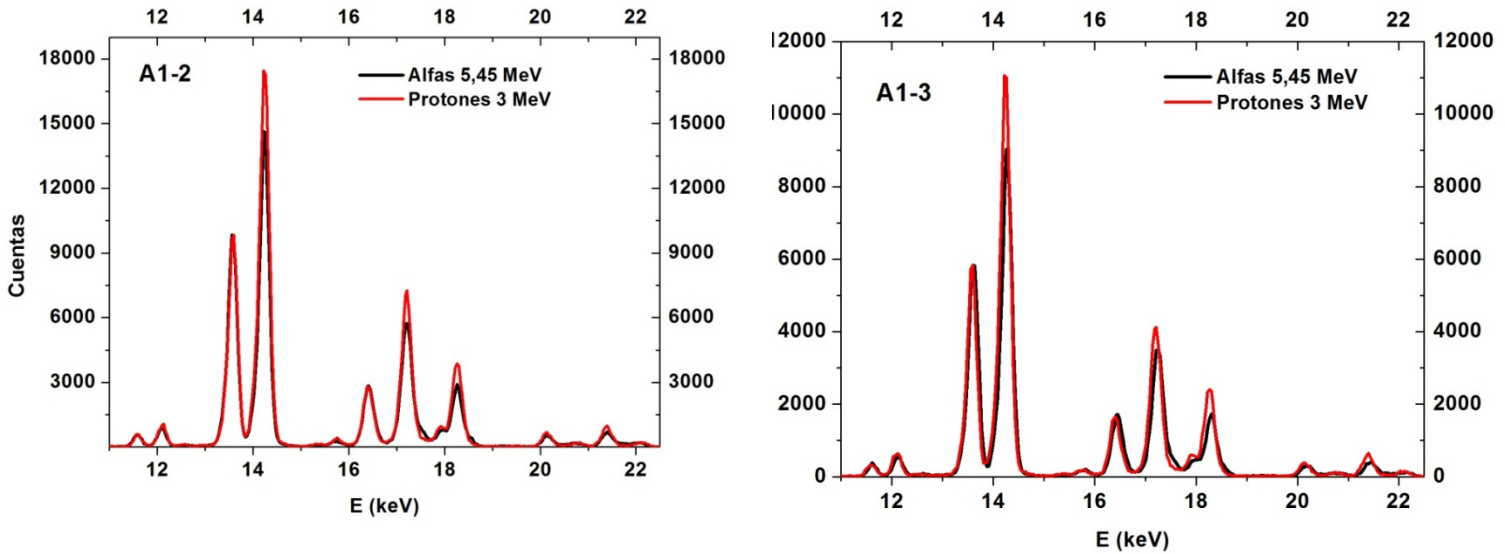


Figura 6.17: Comparación de espectros de PIXE para protones y partículas alfa en los puntos A1-2 y A1-3.

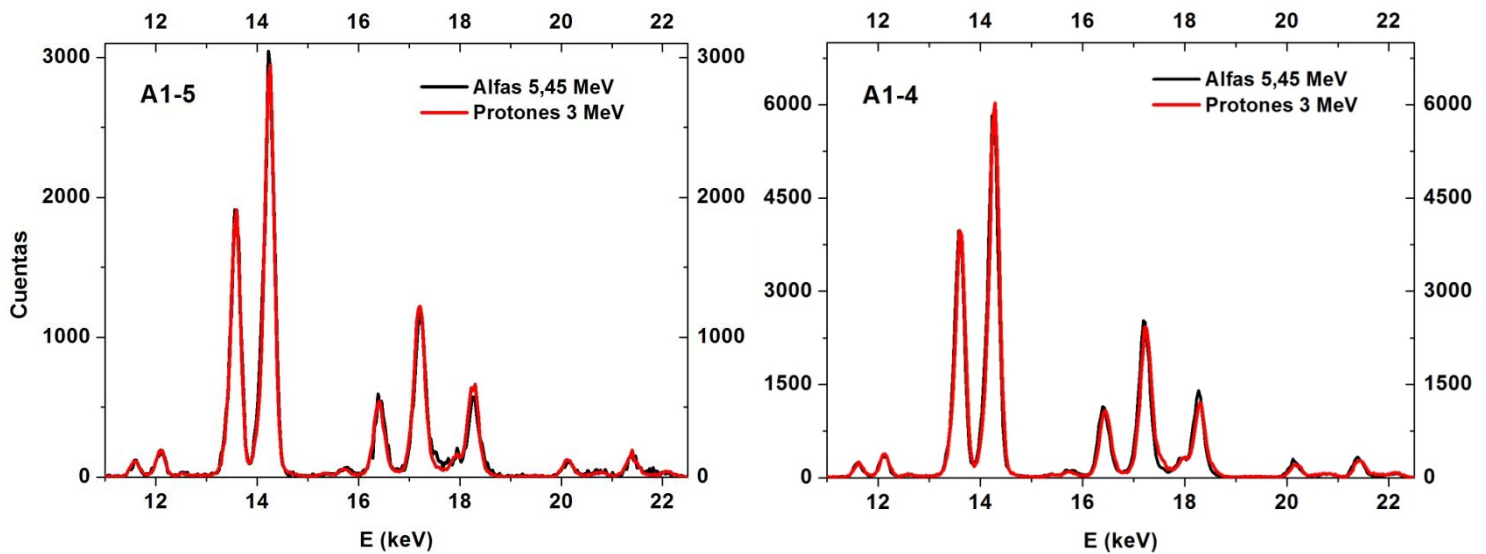


Figura 6.18: Comparación de espectros de PIXE para protones y partículas alfa en el punto A1-5 y A1-4.

En los puntos analizados de A3 los espectros de alfas y de protones son idénticos y en el A1-1 también, al igual que los mostrados en la figura 6.18, no se añaden porque se considera que con los ejemplos anteriores queda suficientemente demostrado la complementariedad del uso de protones y partículas alfa para corroborar enriquecimientos elementales en profundidad en este tipo de muestras.

Respecto a los cocientes Pu/Am obtenidos con partículas alfa, parece que son algo más altos que en el caso del experimento con protones. Hay que tomar estos datos con mucha precaución, ya que las incertidumbres mostradas no reflejan todas las posibles fuentes de error. En cualquier caso, si la diferencia observada fuese cierta, significaría que hay una lixiviación del Am preferente a la del Pu en la superficie, aunque en algunos experimentos de extracción secuencial se ha determinado que la solubilidad de estos elementos es similar [22]. Lo relevante de la medida de Am mediante PIXE es su novedad, y el dato significativo es que hay dos órdenes de magnitud de diferencia entre la concentración en átomos del Pu y del Am. Como se dijo anteriormente, más adelante se tendrá oportunidad de comprobar este resultado mediante otras técnicas.

### **6.3.3 COMPARACIÓN CON LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON ELECTRONES**

Ya que se dispone de datos de microanálisis con electrones, se hace necesario compararlos con los resultados de protones y partículas alfas. Las áreas de los picos, obtenidas directamente de los espectros, se han corregido convenientemente por el cociente  $\sigma_{L3}^X(U)/\sigma_{L3}^X(Pu)=1.19$  [23].

Una observación importante al comparar el microanálisis con electrones con el de partículas pesadas es la gran mejora en el límite de detección en el último caso. En la figura 6.19 se muestran dos espectros de puntos de análisis en la misma zona de la partícula A3.



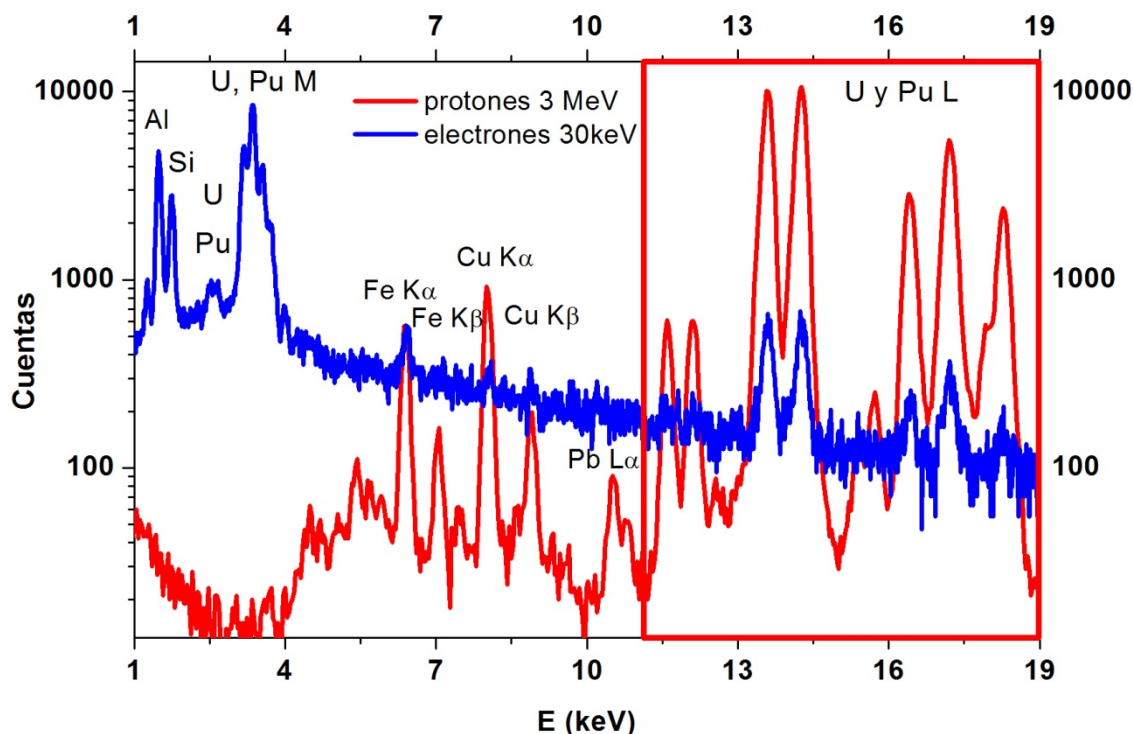


Figura 6.19: Comparación de espectros de rayos X para protones (rojo) y electrones (azul) en un punto de A3, normalizado al pico del Fe.

El fondo como se aprecia en la gráfica anterior es dos órdenes de magnitud más alto para los electrones, lo que hace que el límite de detección sea también más de 100 mayor. Ello impide detectar el Am o el Pb que está como elemento traza en la muestra. El principal responsable del elevado fondo de los electrones es el Bremsstrahlung. En los espectros anteriores también se confirma que los picos de Cu que se ven con PIXE no son de la partícula, ya que con el haz de electrones que es mucho más pequeño y puede situarse entero por completo en la partícula, no se detecta.

En la tabla 6.7 se resumen los resultados del cociente Pu/U para A1 y A3, obtenidos con electrones, alfas y protones, estas partículas dan información de la composición de las muestras de menos a más profundidad de análisis.

A1				A3			
Pu/U				Pu/U			
$e^-$	$He^{2+}$	$H^+$		$e^-$	$He^{2+}$	$H^+$	
1,40	1,87	1,68		1,19	1,24	1,23	
1,74	1,81	2,18		1,18	1,28	1,28	
1,50	1,85	2,28		1,27	1,25	1,20	
1,71	1,85	1,77		1,19			
	1,94	1,80		1,30			
				1,34			
<b>Promedio</b>	<b>1,59</b>	<b>1,85</b>	<b>1,98</b>	<b>Promedio</b>	<b>1,25</b>	<b>1,26</b>	<b>1,24</b>

Tabla 6.7: Cocientes Pu/U de A1 y A3 obtenidos mediante electrones de 30 keV, protones de 3 MeV y partículas alfa de 5.45 MeV.

Los datos de la tabla anterior son muy interesantes, ya que corroboran que la partícula A1 no es homogénea en profundidad. Esto puede deducirse del hecho de que A1 presenta valores medios distintos del cociente elemental Pu/U no sólo para protones y partículas alfa, sino también para electrones, que es aún más bajo que los dos anteriores. Como cada una de estas tres sondas proporciona información representativa de espesores distintos de la partícula, puede concluirse que hay perfiles de concentración en profundidad de Pu y/o U que conducen a valores de Pu/U distintos en los tres casos. Para A3 ocurre lo contrario, esta muestra presenta el mismo valor del cociente elemental Pu/U con las exploraciones a distinta profundidad. Por otro lado, ya se sabe a partir de la combinación de PIXE y RBS que la concentración del U y del Pu en A1 es aproximadamente un 4% atómico para el U y un 9% atómico para el Pu (varía algo de un punto a otro), así que se puede concluir que los resultados del microscopio (ver Capítulo 5) para estos elementos son correctos, teniendo en cuenta que para el Pu los valores encontrados son más bajos debido a que hay menos en la superficie.

Con este estudio queda puesto claramente de manifiesto, que si no se quiere sacar falsas conclusiones, es imprescindible combinar varias técnicas analíticas para realizar caracterizaciones de muestras tan complejas como las partículas calientes.

## 6.4- BIBLIOGRAFÍA

- [1] ERIKSSON M. et al., (2005) SPECTROCHIM ACTA B 60, 455.
- [2] LIND O.C., SALBU B., JANSSENS K., PROOST K., DAHLGAARD H., (2005) J ENVIRON RADIOACTIV. 81, 21.
- [3] BURNS P.A., COOPER M.B., LOKAN K.H., WILKS M.J., WILLIAMS G.A., (1995) APPL RADIAT ISOTOPES. 46 (11), 1099.
- [4] <http://www.iaea.or.at/programmes/ripc/physics/faznic/winqxas.htm>
- [5] <http://www.llnl.gov/cullen1/atomic.htm>
- [6] <http://pixe.physics.uoguelph.ca/gupix>
- [7] MAYER M., (1997) *SIMNRA User's Guide*, Report IPP 9/113, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany.
- [8] COHEN D.D., HARRIGAN M., (1986) ATOM DATA NUCL DATA 34 393.
- [9] (1979) J PHYS CHEM REF DATA 8, 307.
- [10] CAMPBELL J.L. (2003) *ATOM DATA NUCL DATA* 85 291-315.
- [11] COHEN D.D., HARRIGAN M., (1985) ATOM DATA NUCL DATA 33 255.
- [12] *VIVA LAB* v2.0
- [13] [http://henke.lbl.gov/optical\\_constants/filter2.html](http://henke.lbl.gov/optical_constants/filter2.html)
- [14] DOE Standard, (1998) *Guide of good practices for occupational radiological protection in plutonium facilities*, DOE-STD-1128-98.
- [15] <http://www-nds.iaea.org/ibandl/>
- [16] PEURUNG A. et al., (2001) NUCL INSTRUM METH A 474 , 285.

- [17] KELLER C., (1971) *The Chemistry of the Transuranium Elements*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 380.
- [18] LIND O.C., SALBU B., JANSSENS K., PROOST K., DAHLGAARD H., (2005) J ENVIRON RADIOACTIV 81, 21.
- [19] ERIKSSON M. et al., (2005) SPECTROCHIM ACTA B 60 ,455.
- [20] JIMÉNEZ-RAMOS M.C., GARCÍA-TENORIO R., VIOQUE I., MAJÓN G., GARCÍA LEÓN M., (2007) ENVIRON POLLUT 142 ,487.
- [21] IRANZO E., RIVAS P., MINGARR E., MARÍN C., ESPINOSA M.A., (1991) RADIOCHIM ACTA 52–53 , 256.
- [22] ARAGÓN A. (2003) *Radioecología de transuránidos: caracterización y comportamiento de partículas de combustible nuclear en suelos afectados por el accidente de Palomares*. Editorial CIEMAT.
- [23]. CULLEN E., PERKINS S.T.,SELTZER S.M., (1991) *Tables and Graphs of Electron Interaction Cross 10 eV to 100 GeV Derived from the LLNL Evaluated Electron Data Library (EEDL), Z = 1 – 100*. Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-50400, Vol. 31, November.



# Capítulo 7:

## $\mu$ -PIXE vs $\mu$ -XRF.

## LÍNEAS L vs LÍNEAS K

---

### 7.1- $\mu$ -PIXE vs $\mu$ -XRF. INTRODUCCIÓN

En los últimos años se han realizado muchos avances en el desarrollo de técnicas analíticas para la caracterización de partículas calientes [1]. Desde un punto de vista radioecológico, estudiar con técnicas microanalíticas partículas calientes cuyo origen es material fisible “grado bomba” que se encuentren en distintos ecosistemas es muy importante. Las características de estas partículas (tamaño, estructura y composición) sirven para valorar su impacto medioambiental, y a su vez estas características son muy dependientes del origen de las partículas así como de las propiedades del ecosistema afectado por esta contaminación, ya que éstas influyen significativamente en la erosión de las partículas y por lo tanto en la movilización de los radionúclidos y su incorporación a los distintos compartimentos naturales. Por eso, en este trabajo se han incluido además de muestras procedentes de Palomares, partículas de otro escenario muy diferente desde el punto de vista medioambiental, en el que también tuvo lugar un accidente aéreo en que se vieron involucradas armas nucleares. Este es el caso de Thule, las circunstancias del accidente que allí tuvo lugar fueron muy similares a las de Palomares. El bombardero B52 que llevaba las armas nucleares en este caso chocó contra el hielo ártico de la base aérea que allí se encuentra. De la misma manera que en Palomares, se produjo una explosión no nuclear por la que se dispersó parte del material fisible de las bombas, parte en tierra y parte en el hielo. Y aunque la zona afectada también se sometió a labores de limpieza, aún queda contaminación remanente. Ambos accidentes han sido objeto de interés científico (Palomares en 1966 y Thule en 1968) [2-11]. Los resultados que pueden encontrarse en la bibliografía parecen indicar que hay muchas semejanzas entre las partículas originadas en ambos accidentes, pues en los dos casos se trata de partículas formadas por una mezcla de óxidos de plutonio grado bomba y uranio altamente enriquecido. En cuanto a los cocientes Pu/U son diferentes para partículas incluso de un mismo accidente y a veces también varía en una misma partícula entre la superficie y el interior, es decir, presenta perfiles de concentración en profundidad. Ambos hechos se han mostrado en el capítulo anterior.

Hasta ahora, la técnica micro-analítica más utilizada para obtener los cocientes elementales Pu/U en muestras de Palomares y sobre todo de Thule ha sido la  $\mu$ -fluorescencia de rayos X ( $\mu$ -X Ray Fluorescence,  $\mu$ -XRF) con radiación sincrotrón [2, 6, 8]. Esta técnica se ha revelado como una buena herramienta para determinar el cociente Pu/U en este tipo de partículas, y sus resultados se han validado en algunos casos aplicando métodos radioquímicos destructivos. Además, con radiación sincrotrón se han estudiado partículas radiactivas de otros orígenes. Por ejemplo, procedentes de la central de reprocesamiento de Sellafield [12], de las Islas Marshlands (en donde se realizaron detonaciones controladas de bombas nucleares) [13] o partículas de uranio empobrecido de Kosovo y Kuwait [14]. Por otro lado la  $\mu$ -fluorescencia de rayos X con radiación sincrotrón pero con un sistema confocal permite obtener información 3D de la muestra analizada, la diferencia entre la técnica convencional y la confocal reside en el uso de lentes de rayos X delante del detector. Gracias al rápido desarrollo en óptica de rayos X, con la  $\mu$ -fluorescencia confocal se ha conseguido analizar pequeños volúmenes en las muestras  $\sim 10 \mu\text{m}^3$  [15], esto hace de muy atractivo el uso de esta técnica tridimensional en el estudio de partículas calientes micrométricas.

Por otro lado, se ha visto en el capítulo anterior que el  $\mu$ -PIXE puede considerarse una técnica alternativa muy eficaz para estudiar la distribución de actínidos en partículas calientes [16]. Además, en combinación con el  $\mu$ -RBS la información obtenida es muy importante ya que además de encontrar los valores de concentración elemental (Pu, U) también permite confirmar la existencia o no de perfiles de concentración en profundidad.

El objetivo principal de esta parte de la investigación es comparar los resultados del cociente elemental Pu/U encontrados a partir de  $\mu$ -PIXE en partículas calientes, sin usar una técnica destructiva. Para ello, se ha colaborando en un estudio detallado de 6 partículas calientes procedentes de sedimentos de Thule y de Palomares analizándolas mediante  $\mu$ -PIXE y  $\mu$ -XRF. El trabajo experimental correspondiente a las medidas de  $\mu$ -PIXE, la participación en el análisis de los datos resultantes del  $\mu$ -XRF y la comparación de las informaciones aportadas por ambas técnicas ha sido la aportación de la autora de esta memoria. La dificultad comentada en capítulos anteriores, para determinar los factores de corrección necesarios para llegar a cocientes Pu/U correctos, es una dificultad compartida por ambas técnicas, esto hace que este ejercicio de comparación sea de gran interés para las dos herramientas de medida y que los resultados aquí obtenidos sirvan para el beneficio de ambas.

Respecto a la preparación de las muestras hay que indicar que todas las partículas (cuatro de Thule y dos de Palomares) provienen en este caso de sedimentos recogidos con testigos (las partículas estudiadas hasta ahora eran partículas del medio terrestre). Los sedimentos fueron liofilizados antes de proceder a la búsqueda de las partículas. El método de separación y localización seguido con todas ellas es el mismo descrito para A1, A2 y A3.

## 7.2- TÉCNICAS INSTRUMENTALES

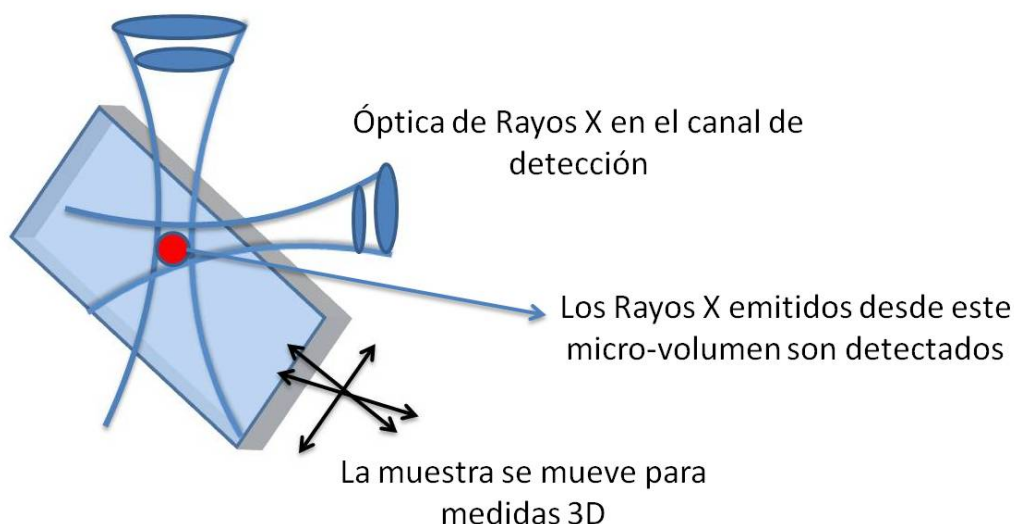
### 7.2.1 $\mu$ -XRF CONFOCAL

Las medidas realizadas con  $\mu$ -XRF confocal se han llevado a cabo en la línea FLUO del sincrotrón de la instalación ANKA (Karlsruhe, Alemania) [17]. Este trabajo ha sido fruto de una interacción entre distintas instituciones y las medidas han sido realizadas por colegas de la Agencia Internacional de la Energía Atómica (IAEA)<sup>1</sup>, de la Universidad de Lund (Suecia) y del Instituto de Elementos Transuránidos de Karlsruhe (Alemania).

El haz utilizado fue un haz monocromático de  $19.1 \pm 0.5$  keV y el flujo de fotones era de  $10^{12}$  fotones  $s^{-1} mm^{-2}$ . Para focalizarlo se utilizó una lente de rayos X [18] que redujo el tamaño del haz a algunos micrómetros. El tamaño del haz se determinó a partir de un barrido realizado sobre una cuchilla de Ni/Fe de 5  $\mu m$  de grosor. Las dimensiones encontradas fueron de  $3.12 (\pm 0.05) \times 1.20 (\pm 0.05) \mu m^2$ . La intensidad de este microhaz focalizado era de  $4 \cdot 10^9$  fotones  $s^{-1}$ .

Los espectros de este análisis confocal se tomaron con un detector Si(Li) de 133 eV de resolución a 5.9 keV, que se situó buscando un ángulo en el que la dispersión elástica del haz fuera lo menor posible. Delante del detector se colocaron y alinearon unas lentes policapilares para definir un micro-volumen de análisis o voxel con el haz incidente (voxel es el nombre común de la unidad de volumen de la reconstrucción 3D que se define en cada barrido) (Figura 7.1). El resultado fue un tamaño de voxel de  $dx=1.84 \mu m$ ;  $dy=3.12 \mu m$ ;  $dz=1.20 \mu m$ .

Óptica de Rayos X en el canal de  
excitación



**Figura 7.1: Esquema del análisis confocal.**

<sup>1</sup> Es importante mencionar que el CNA es un centro colaborador de la IAEA y que entre las líneas de trabajo que se mantienen en común está el estudio de partículas calientes. Una de las funciones de la autora de este trabajo es precisamente ocuparse de esta tarea de colaboración con la IAEA.



Con esta técnica pueden observarse posibles heterogeneidades en la concentración de los distintos elementos en la muestra analizada, ya que la intensidad de rayos X que proviene de cada voxel para un elemento dado es proporcional a la concentración de éste en ese volumen (una vez corregido debidamente el número de cuentas por el tiempo muerto del detector y la intensidad del haz). Si se calcula el cociente Pu/U haciendo la media de los cocientes medidos en cada voxel, tendremos un resultado en el que todos los micro-volúmenes analizados tienen el mismo peso estadístico, y la desviación estándar del conjunto de Pu/U en cada voxel nos dará una idea de la homogeneidad. Sin embargo, el cociente obtenido a partir del espectro suma del estudio de toda la partícula se llega a un valor representativo de todo el volumen de la muestra, y en este caso las zonas de mayor concentración tendrán un peso más significativo ya que de ellas será la mayor aportación de rayos X al espectro suma. Por lo tanto, el  $\mu$ -XRF confocal es una herramienta útil para valorar la posible disolución preferencial de algunos elementos en la superficie, información que mediante  $\mu$ -PIXE se ha buscado utilizando haces de partículas con distinto poder de frenado en la matriz examinada y con varias energías.

El paso entre voxel y voxel fue de 3 a 5  $\mu\text{m}$  en todas las direcciones y un tiempo de medida en cada punto de 10-20 segundos.

La energía (19.1 keV) se eligió buscando tener las mejores condiciones de focalización con la lente y para excitar sólo la subcapa L3 del Pu y el U (Figura 7.2).

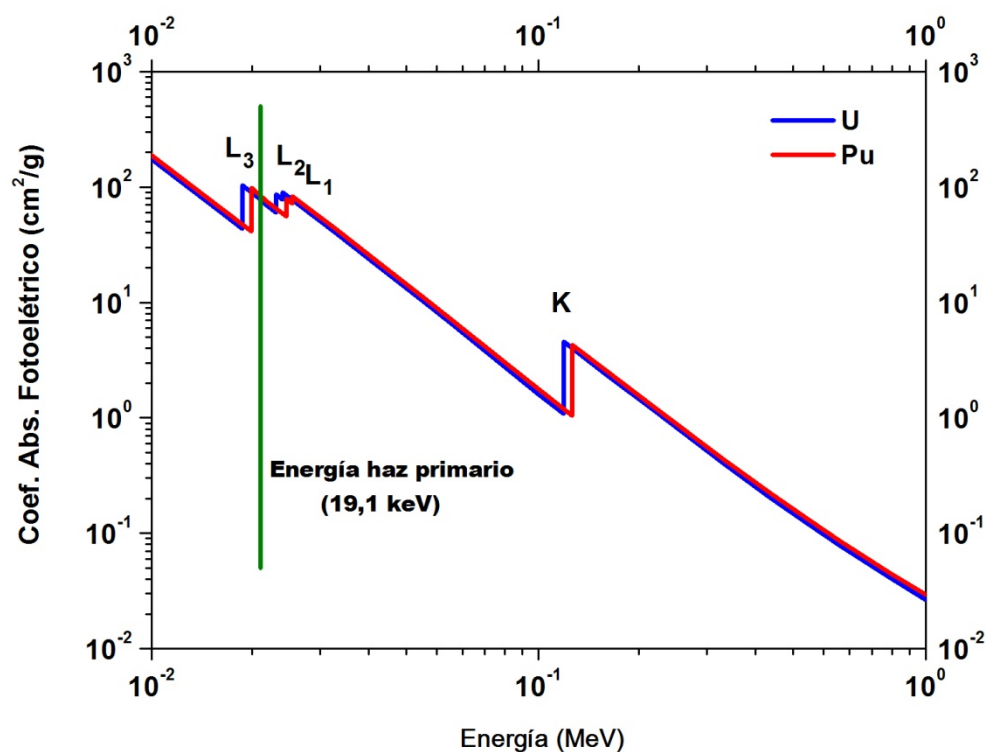


Figura 7.2: Coeficiente de absorción fotoeléctrico del U y el Pu en función de la energía. En verde aparece la energía de los fotones del haz primario.

Como en este caso no se producen ionización en capas inferiores no hay transiciones no radiativas y para corregir la diferencia entre las secciones eficaces de producción del U y el Pu sólo hay que tener en cuenta las diferencias entre las secciones eficaces de absorción fotoeléctrica y los rendimientos de fluorescencia de la subcapa L3 para los dos elementos. El valor de la corrección para obtener los cocientes Pu/U mediante  $\mu$ -XRF con estas condiciones de medida es de 1.17 ( $\sigma_U/\sigma_{Pu}$ ), muy similar a las utilizadas en el caso de la inducción de rayos X con partículas.

El programa para realizar la deconvolución de los espectros de  $\mu$ -XRF ha sido el AXIL.

### **7.2.2 $\mu$ -PIXE**

Las medidas mediante  $\mu$ -PIXE se han llevado a cabo de forma análoga a la descrita en el capítulo anterior. Se ha utilizado la línea de microhaz en vacío del acelerador tándem de 3 MV del Centro Nacional de Aceleradores. La energía del haz de protones fue de 3 MeV y su tamaño estuvo comprendido entre  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  y  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$  durante todo el experimento. La intensidad del haz fue de  $\sim 800$  pA y el detector utilizado fue el descrito en el capítulo anterior.

En el estudio de estas partículas dos tipos de medidas se llevaron a cabo, por un lado se hicieron barridos en “mode list”, que permiten recuperar los espectros de rayos X de cada región de interés y también se realizaron tiros puntuales en distintas zonas de las partículas. Las dimensiones de los mapas fueron de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  en todos los casos excepto para las partículas Thule 371-4 y Thule 97-1, que fueron de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  y  $150 \times 150 \mu\text{m}^2$  respectivamente. Los mapas se construyeron a partir de la señal  $L\alpha$  del U y del Pu.

Para optimizar la relación entre la señal de los picos y el fondo se empleó un filtro de mylar de 1 mm de espesor, como en el caso de las partículas A1 y A3, pero en este caso se le hizo un agujero de 1 mm de diámetro en el centro para recoger también una pequeña proporción de la señal de los elementos ligeros (Si, Ca, Ti, Fe, etc.). Como se vio anteriormente, este filtro impide también que los protones retrodispersados alcancen el detector aumentando el ruido electrónico.

El programa de ajuste utilizado es de nuevo el AXIL y el tratamiento de datos es el mismo que el descrito en el capítulo anterior.

Se puede considerar que mediante  $\mu$ -PIXE se explora toda la partícula en profundidad, ya que la penetración de los protones de 3 MeV es del orden de las  $100 \mu\text{m}$  en una matriz de óxidos de U y Pu de composición y densidad medias como las obtenidas mediante RBS. Sin embargo, la dispersión en otras direcciones dentro de la partícula es pequeña, al tratarse de partículas pesadas como los protones. Respecto a la autoabsorción de los rayos X generados en distintas profundidades de las muestras no se ha tenido en cuenta. Esto, en el caso de las partículas de tamaños próximos a  $100 \mu\text{m}$  introduciría una incertidumbre en dos sentidos. Por un

lado, si hubiera variaciones del cociente Pu/U en profundidad seríamos menos sensibles a ellas, ya que sólo el 20-25% de los rayos X producidos a 100  $\mu\text{m}$  lograrían salir de la muestra. Por otro lado, habría que corregir el cociente por la diferente absorción que sufren los rayos X del U y el Pu debido a la diferencia de energía entre ellos. Sin embargo, los errores que podrían cometerse al aplicar esta corrección podrían ser mayores que los cometidos al no tenerla en cuenta, ya que para que determinar con precisión las diferencias entre la absorción de los rayos X de estos dos elementos habría que realizar hipótesis sobre una densidad media, una homogeneidad media, una profundidad de análisis media (las partículas son muy irregulares en su forma), etc. En estudios de tomografía publicados, realizados por algunos de los colegas que han participado en esta colaboración, se ha visto que estas partículas son muy porosas y que presentan grandes variaciones de densidad de unos puntos a otros [1]. Además, la diferencia entre la absorción entre dos fotones  $L\alpha$  del Pu y el U, generados a 50  $\mu\text{m}$  de profundidad en una matriz como la mostrada en el capítulo anterior para las partículas de Palomares, está entre el 5 y el 10 %. En el caso de las dos partículas de Thule estudiadas de mayor tamaño, esta diferencia evidentemente es mayor, pero muy difícil de estimar con precisión. En cualquier caso, cuanto mayor es la partícula mayor será la diferencia en la autoabsorción de los rayos X del Pu y el U, pero también a mayor profundidad, la sección eficaz de ionización es menor, por lo que la participación de los rayos X generados más lejos de la superficie es menos relevante cuanto más al interior se produzcan. Esto puede verse en la siguiente gráfica. La complejidad de considerar una corrección que comprenda todos estos parámetros es evidente, y dado que las partículas son todas menores o iguales a 50  $\mu\text{m}$  menos una, ésta sería siempre menor de un 10%.

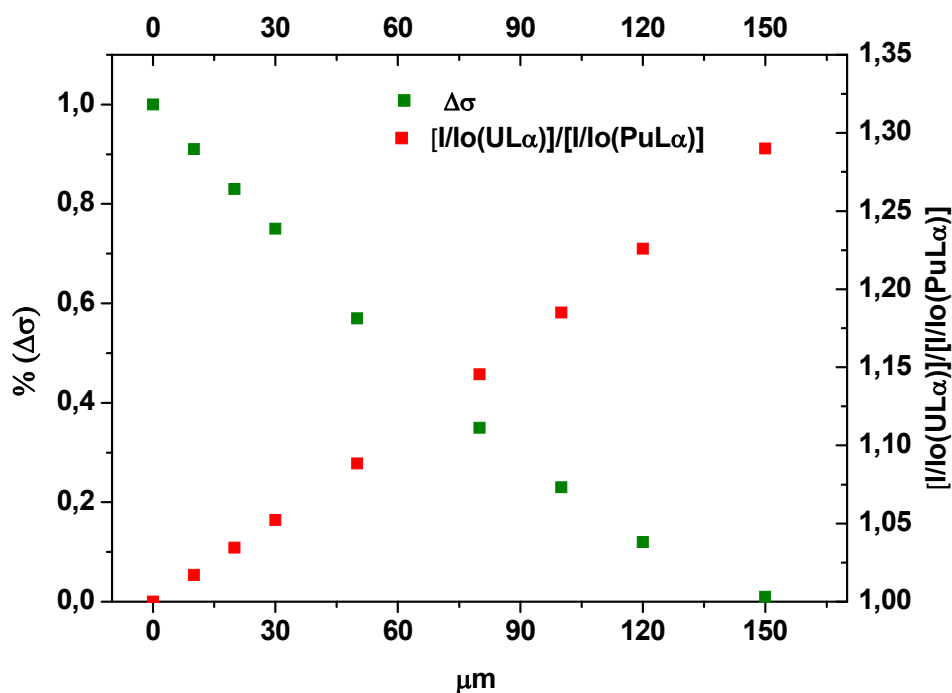


Figura 7.3: Cociente entre la autoabsorción de los rayos X  $L\alpha$  del U y el Pu (rojo) y variación de la sección eficaz de producción de  $L\alpha$  del U en función de la penetración en la muestra. Para los cálculos se ha considerado la matriz obtenida por RBS en el capítulo anterior.

Además, no se debe olvidar que el objetivo de este trabajo es comparar los resultados obtenidos mediante dos técnicas analíticas diferentes,  $\mu$ -PIXE y  $\mu$ -XRF, para validar el uso de estas herramientas como elemento de diagnóstico en este tipo de muestras tan complicado, las partículas calientes. Por lo tanto, como en ninguno de los dos casos se ha realizado corrección por autoabsorción, la comparación entre los resultados puede llevarse a cabo sin verse afectada por esto, si se comprueba que la ionización de los fotones de 19.1 keV y de los protones de 3 MeV a lo largo de la partícula es análoga (equivalente). En la gráfica de la Figura 7.4 puede observarse que la ionización producida al atravesar la partícula para las dos técnicas es bastante similar, por lo que el error que pueda cometerse por no corregir por la autoabsorción debe ser el mismo en los dos casos. Por lo tanto, la comparación directa de los resultados obtenidos por ambos métodos es suficiente para realizar una validación.

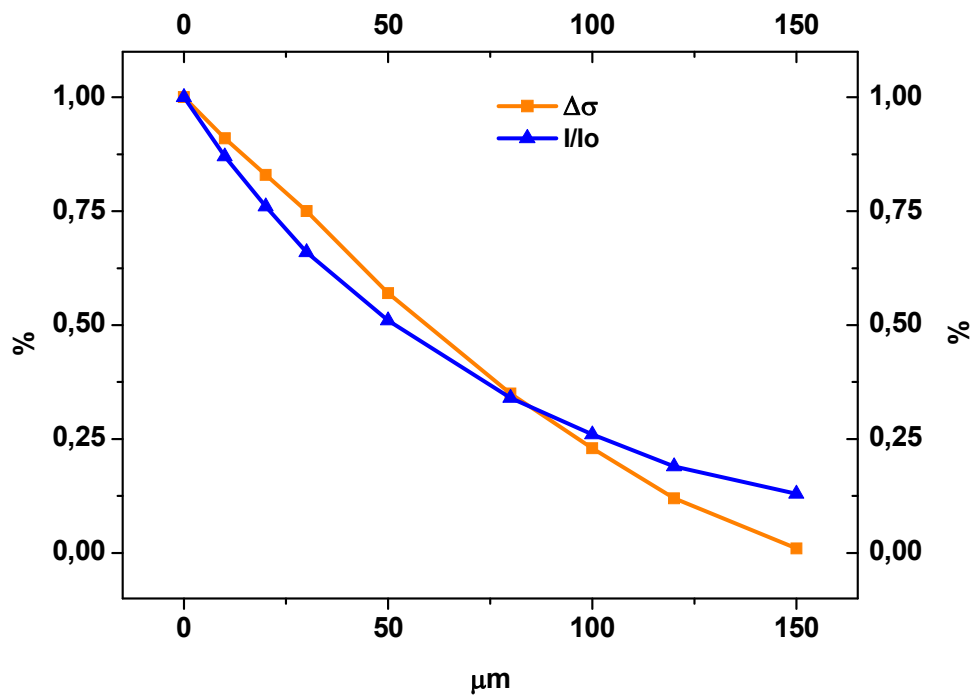


Figura 7.4: Comparación de la variación de la sección eficaz de producción de  $L\alpha$  del U y la atenuación del haz primario de fotones de 19.1 keV a lo largo de la penetración en una partícula caliente, considerando la matriz y densidad obtenidas por RBS en el capítulo anterior.

### 7.3- RESULTADOS

Los resultados se presentarán en distintas tablas para facilitar el análisis. En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos mediante  $\mu$ -XRF de las dos partículas de Palomares. En la parte de la izquierda aparece los valores del cociente Pu/U derivados del examen de cada voxel (estudio confocal) y en la parte de la derecha los cocientes Pu/U procedentes del análisis del espectro suma de toda la partícula.

<b>Partícula</b>	<b>Pu/U (distribución voxel) ( 1 SD)</b>	<b>Incertidumbre Relativa (%)</b>	<b>Pu/U (espectro suma ) (1 SD)</b>
<b>Palo 1</b>	$0.79 \pm 0.08$ ( n= 526)	10	$0.718 \pm 0.001$
<b>Palo 2</b>	$2.37 \pm 0.12$ ( n= 30)	5	$2.215 \pm 0.006$

**Tabla 1. Cocientes elementales Pu/U en las partículas de Palomares obtenidos mediante SR-XRF confocal (n es el número de microvolúmenes para cada partícula).**

Como se dijo anteriormente, la información derivada del análisis de cada voxel da una mejor idea de la homogeneidad de la partícula, ya que cada voxel tiene el mismo peso a la hora de hacer la media, independientemente de que la cantidad de Pu y de U sea alta o baja, y la desviación estándar de este cociente indica el grado de homogeneidad de la muestra. En el caso de los resultados encontrados a partir del espectro suma, puede decirse que son un valor medio de los cocientes Pu/U de cada una de las partículas analizadas, ya que los volúmenes de mayor concentración tendrán más peso en el cociente medio, ponderándose en este caso la participación de cada voxel en función de la concentración de Pu y U. En este caso, la incertidumbre asociada al espectro suma es sólo la incertidumbre estadística correspondiente a los picos La del Pu y el U. Como el número de cuentas de estos picos que se tiene sumando los de todos los microvolúmenes es muy alto la incertidumbre que aparece en las tablas es muy pequeña.

Para comparar los resultados encontrados por  $\mu$ -PIXE y  $\mu$ -XRF se introduce la Tabla 2, en la que aparecen los cocientes Pu/U medidos a partir de los espectros suma de toda la partícula en las dos técnicas. La incertidumbre asociada a los datos de  $\mu$ -PIXE es la combinación de las incertidumbres estadística y del ajuste de los espectros.

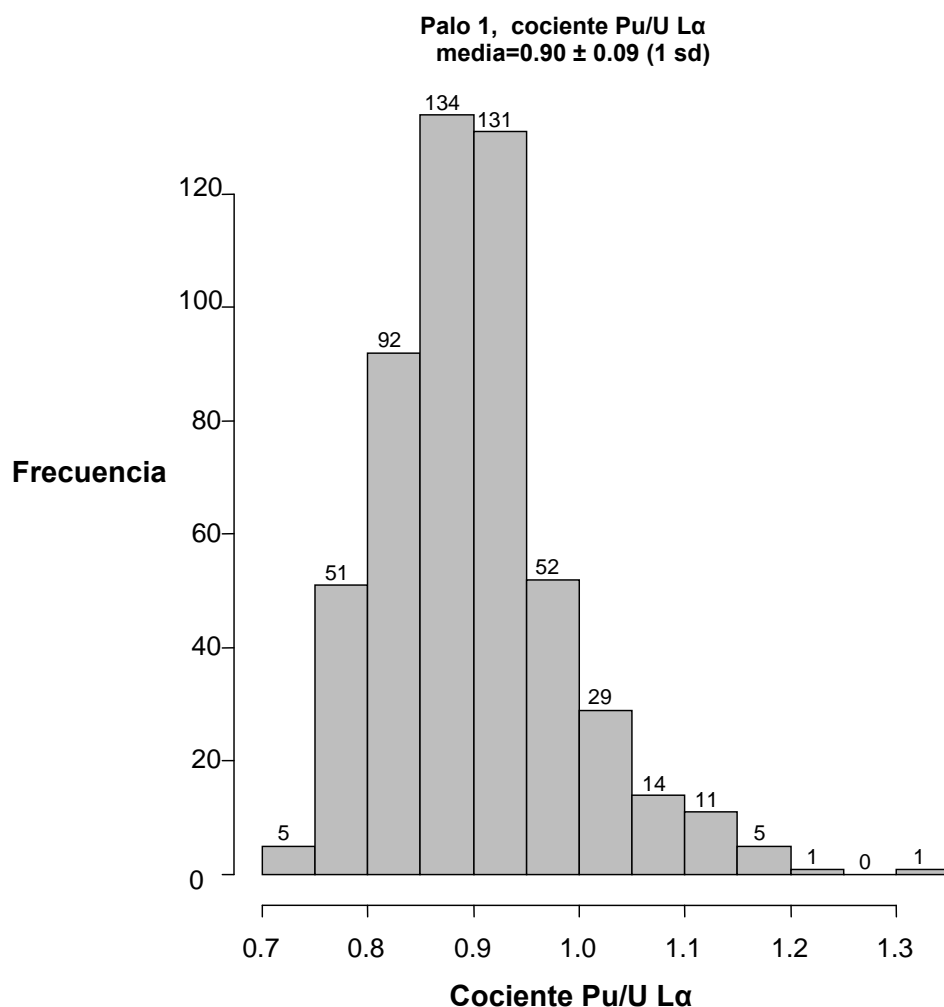
<b>Partícula</b>	<b>Pu/U <math>\mu</math>-PIXE (espectro suma ) (1 SD)</b>	<b>Pu/U <math>\mu</math>-XRF (espectro suma ) (1 SD)</b>
<b>Palo 1</b>	$0.72 \pm 0.01$	$0.718 \pm 0.001$
<b>Palo 2</b>	$2.41 \pm 0.09$	$2.215 \pm 0.006$

**Tabla 2. Cocientes promedio Pu/U en las partículas de Palomares obtenidos mediante  $\mu$ -PIXE y  $\mu$ -XRF (correspondientes a la suma de espectros de la partícula completa).**

Como puede verse el acuerdo entre ambos resultados es muy bueno, lo que confirma la bondad de ambas técnicas analítica como herramientas para estudiar el cociente elemental Pu/U en partículas calientes.

En cuanto a los valores hallados del cociente Pu/U en estas dos partículas de Palomares, hay que resaltar que son muy diferentes, aunque esto no es ninguna sorpresa si se tienen en cuenta los datos publicados en la literatura sobre este cociente, en partículas con origen en este mismo accidente. Por ejemplo, en el capítulo anterior también se obtuvieron valores medios para las partículas estudiadas de 1.25 y 2 y también hay valores publicados mediante técnicas radiométricas, aplicadas tras destruir una partícula de Palomares, de  $0.8 \pm 0.2$  [19]. Estos resultados pueden indicar que dentro del material fisible que se dispersó de cada bomba hay una distribución de diferentes cocientes Pu/U, o que el cociente Pu/U representativo de cada bomba es único (con cierto margen) y distinto para cada una de las bombas que explotaron, ya que la mayor parte de los resultados encontrados pueden agruparse alrededor de dos valores típicos, 0.8 y 2.

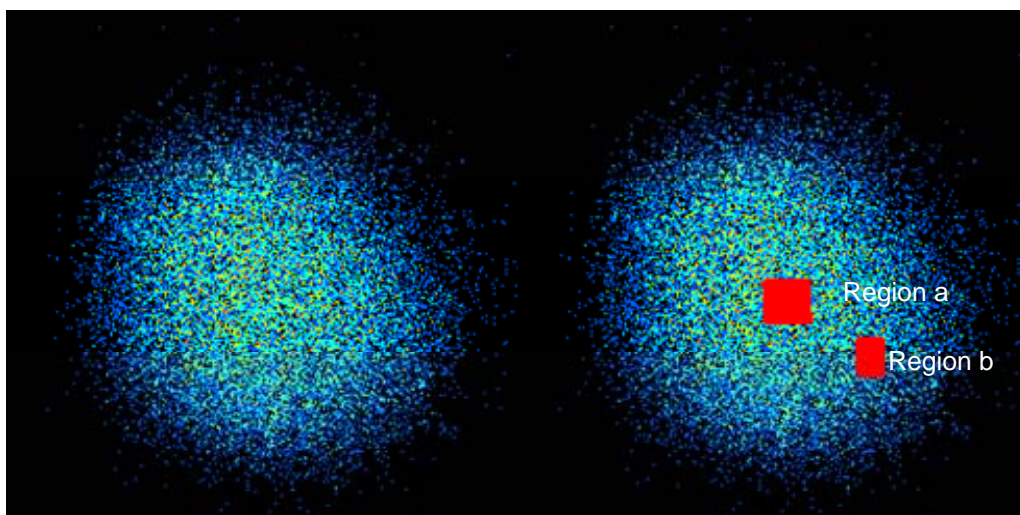
Por otro lado, prestando atención a los resultados de  $\mu$ -XRF puede decirse que respecto al cociente Pu/U las partículas son bastante homogéneas, como refleja el bajo valor de la incertidumbre relativa de los cocientes derivados del análisis microvolumétrico (5-10%). Para ilustrar con más claridad este hecho y el significado de esta incertidumbre relativa o desviación estándar se muestra la Figura 7.5.



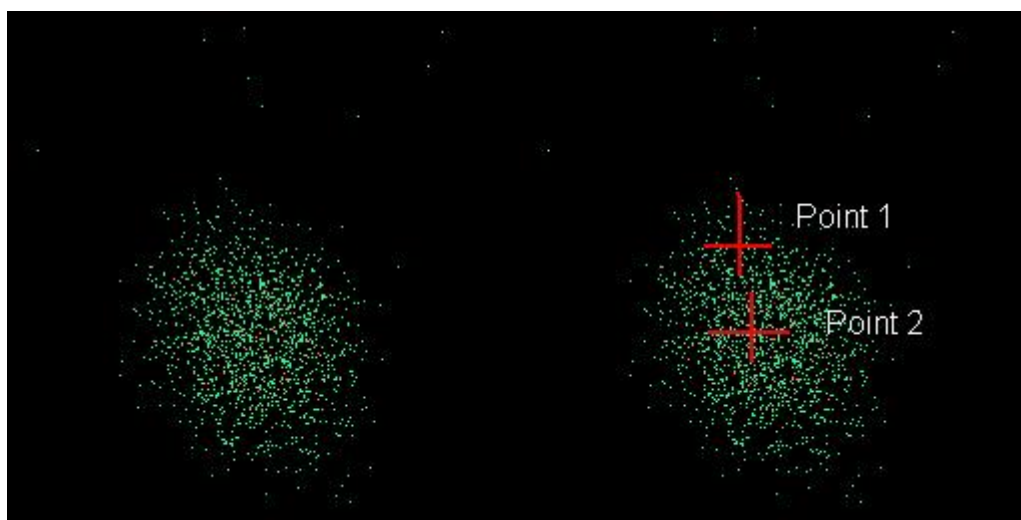
**Figura 7.5: Distribución de los cocientes Pu/U L $\alpha$  obtenidos en cada voxel en la partícula Palo1.**

La figura anterior recoge la distribución normal del cociente entre el área del pico L $\alpha$  del Pu y el U, es decir, el cociente Pu/U mostrado no está corregido por la diferencia entre las secciones eficaces de ionización de ambos elementos (esto no influye para nada a la hora de valorar la incertidumbre relativa asociada el valor medio de la distribución, que como se ve es de un 10%).

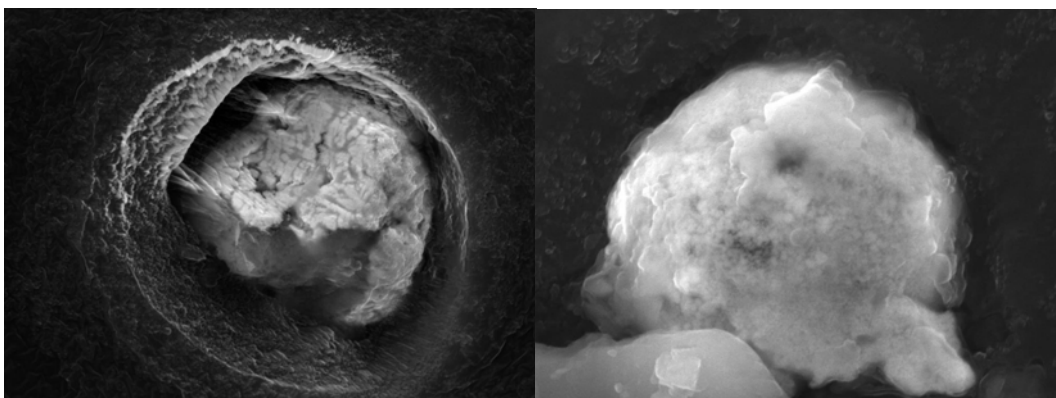
Mediante  $\mu$ -PIXE también puede hacerse un estudio de la homogeneidad de una partícula, para ello se pueden elegir diferentes puntos de análisis o áreas concretas dentro de la misma y ver si hay diferencias en significativas en la distribución del cociente Pu/U. En la Figura 7.6 se muestran los mapas obtenidos mediante  $\mu$ -PIXE de las partículas completas (50x50  $\mu\text{m}^2$ ), y al lado, sobre los mismos mapas se indican los puntos y áreas específicas elegidas para realizar las medidas de los cocientes. En la partícula Palo2 se realizan tiros puntuales y no se seleccionan regiones debido al pequeño tamaño de la misma, en Palo 1 se opta por áreas por ser más grande. También se muestran dos imágenes de microscopía electrónica de estas partículas. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3.



**Palo1**



**Palo2**



Palo 1: 20x25 mm

Palo 2: 13x10 mm

**Figura 7.6:** Mapas de  $\mu$ -PIXE señalando los puntos y áreas de análisis de las partículas Palo1 y Palo 2. Imágenes de SEM de las partículas.



<b>PALO 1</b>	<b>Identificación</b>	<b>Cociente elemental Pu/U (1 SD)</b>
	Region a	$0.816 \pm 0.025$
	Region b	$0.752 \pm 0.081$
Cociente promedio de toda la partícula PALO1 por $\mu$ -PIXE: <b><math>0.72 \pm 0.01</math></b>		
<b>PALO 2</b>	<b>Identificación</b>	<b>Cociente elemental Pu/U (1 SD)</b>
	Punto 1	$2.592 \pm 0.063$
	Punto 2	$2.837 \pm 0.125$
Cociente promedio de toda la partícula PALO2 por $\mu$ -PIXE: <b><math>2.41 \pm 0.09</math></b>		

**Tabla 3. . Cocientes promedio Pu/U obtenido mediante  $\mu$ -PIXE en dos tiros puntuales y dos regiones en las partículas de Palomares. Para facilitar la comparación se incluyen los valores medios de los cocientes representativos de las partículas completas.**

Como puede apreciarse, los valores encontrados en los distintos análisis son muy similares a los valores medios recogidos en la tabla 2, lo que refuerza la idea de la homogeneidad en la distribución del Pu y el U en estas dos partículas, y está en buen acuerdo con la conclusión obtenida a partir del estudio de  $\mu$ -XRF confocal.

Sin embargo, no se puede concluir que en todas las partículas de Palomares el U y Pu estén fusionados, ya sea desde la producción del material fisible o como consecuencia de las altas temperaturas alcanzadas durante la explosión convencional de las bombas, ya que hay evidencias de que en algunas partículas hay perfiles de distribución en profundidad de los cocientes Pu/U que indican que estos dos elementos no se reparten de la misma manera en la superficie y en el interior de la partícula. Dos ejemplos de este hecho son por un lado, los resultados del capítulo anterior, y por otro los publicados en Lind et. al 2007 [8], donde se muestra también la existencia de heterogeneidades del cocientes Pu/U en la superficie de tres partículas calientes de Palomares (valores del cociente entre 0.5 y 2).

De forma análoga a la que se han presentado previamente los resultados de las partículas de Palomares se muestran ahora los correspondientes a las cuatro partículas de Thule. En la Tabla 4 están recogidos los valores de los cocientes elementales Pu/U obtenidos mediante  $\mu$ -XRF, a un lado los derivados del análisis de los voxels y a otro los encontrados a partir del espectro suma.

Partícula	Pu/U (distribución voxel) ( 1 SD)	Incertidumbre Relativa (%)	Pu/U (espectro suma ) (1 SD)
Thu 68-1	$0.20 \pm 0.02$ ( n= 67 )	10	$0.172 \pm 0.005$
Thu 97-1	N.A.	N.A	$0.20 \pm 0.01$
Thu 975371-4	$0.12 \pm 0.03$ ( n= 622 )	25	$0.113 \pm 0.008$
Thu 2003-7524	$0.38 \pm 0.33$ ( n= 414 )	87	$0.235 \pm 0.002$

**Tabla 4. Cocientes elementales Pu/U en las partículas de Thule obtenidos mediante SR-XRF confocal (n es el número de microvolúmenes para cada partícula) N.A.= no analizada.**

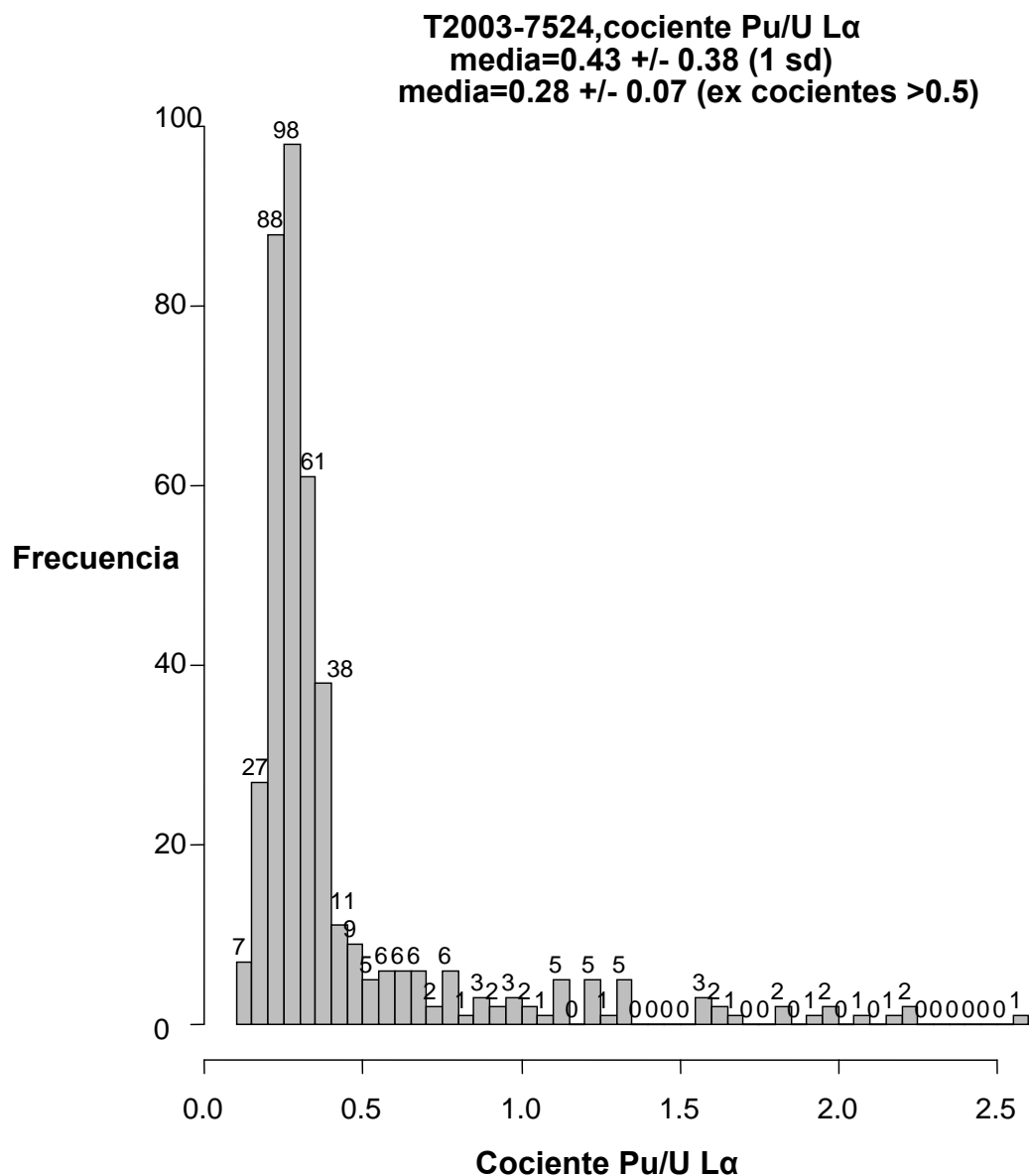
En la Tabla 5 se comparan los valores de alcanzados del cociente Pu/U con las dos técnicas,  $\mu$ -PIXE y  $\mu$ -XRF, partiendo de los espectros suma de toda la partícula en los cuatro casos. Como puede observarse hay un buen acuerdo en general entre ambos conjuntos de resultados poniéndose de relieve de esta manera la bondad del  $\mu$ -PIXE para este tipo de estudios.

Partícula	Pu/U $\mu$ -PIXE (espectro suma ) (1 SD)	Pu/U $\mu$ -XRF (espectro suma ) (1 SD)
Thu 68-1	$0.222 \pm 0.005$	$0.172 \pm 0.005$
Thu 97-1	$0.17 \pm 0.01$	$0.20 \pm 0.01$
Thu 975371-4	$0.117 \pm 0.007$	$0.113 \pm 0.008$
Thu 2003-7524	$0.268 \pm 0.006$	$0.235 \pm 0.002$

**Table 5. Cocientes promedio Pu/U en las partículas de Thule obtenidos mediante  $\mu$ -PIXE y  $\mu$ -XRF (correspondientes a la suma de espectros de la partícula completa).**

La primera observación que puede realizarse tras presentar estos datos es que los valores del cociente elemental Pu/U en las partículas de Thule es más parecido entre sí, pues el intervalo en el que se encuentran repartido (0.11-0.26) es bastante menor que en el caso de Palomares. Esto coincide con conclusiones publicadas por otros colegas tras estudiar partículas de Thule. Un ejemplo es el que puede encontrarse en Lind et al. 2007 [8], donde se analizan partículas de ambos orígenes y se llega a resultados similares. Otros ejemplos son los realizados por Eriksson et al. 2005 y Betti et al., 2007 [1,2], en los que se estudiaron partículas de Thule mediante  $\mu$ -XRF con un haz de 20  $\mu$ m (con un haz de estas dimensiones se obtiene información sobre el cociente medio de toda la partícula), los valores hallado de los cocientes de intensidad Pu-L $\alpha$ /U-L $\alpha$  variaban entre 0.22 y 0.36.

Otra diferencia apreciable entre las partículas de los dos escenarios es que en el caso de las partículas de Thule, la incertidumbre relativa de los cocientes Pu/U derivada del análisis de los voxeles es mucho mayor que en el caso de las muestras de Palomares, indicando que la matriz de las partículas está formada por una mezcla heterogénea. La incertidumbre relativa oscila entre el 10% y el 87% (este último corresponde a la partícula Thu 2003-7524). Si se observa la distribución de los cocientes Pu/U  $\alpha$  obtenidos en cada voxel en esta partícula (Figura 7.7) puede verse que no sigue una distribución normal, y presenta una cola par valores del cociente Pu/U  $\alpha$  mayores de 0.5. Una de las ventajas del uso de un sistema de  $\mu$ -XRF confocal es que se sabe la ubicación dentro de la partícula de cada voxel analizado y eso permite determinar que los microvolúmenes con estos altos valores del cociente Pu/U están situados en la superficie de la partícula. Si excluimos estos cocientes superiores a 0.5 (75 voxeles) que además de pertenecer a la parte más superficial tienen una muy baja concentración de Pu y de U, el cociente que se obtiene a partir de los 339 voxeles restantes es de  $0.25 \pm 0.06$ , que está próximo al valor del cociente del espectro suma obtenido mediante  $\mu$ -XRF ( $0.235 \pm 0.002$ , ver Tabla 4) o mediante  $\mu$ -PIXE ( $0.268 \pm 0.006$ , ver Tabla 5), además de acercarse a los valores de los cocientes Pu/U encontrados para las otras partículas. Por otro lado, quitando los datos de la superficie el cociente elemental Pu/U para esta partícula tiene una incertidumbre relativa mucho más baja, por lo que es evidente que la gran heterogeneidad en la mezcla de Pu y U está presente en la superficie de la misma.

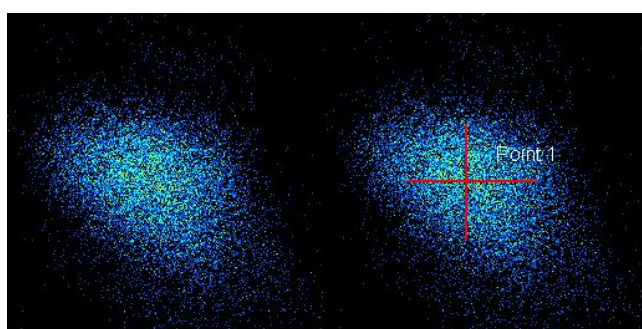


**Figura 7.7: Distribución de los cocientes Pu/U L $\alpha$  obtenidos en cada voxel en la partícula Thu 2003-7524.**

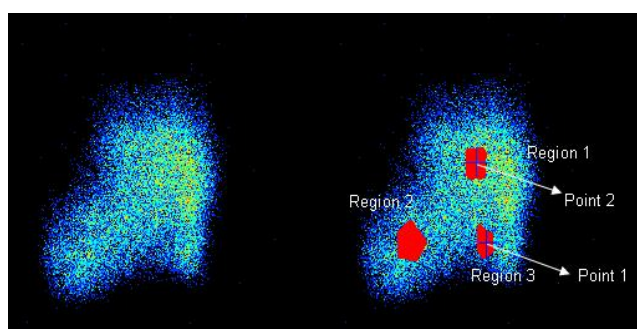
Esta partícula también fue estudiada con anterioridad en Ranebo et al., 2007 [4] mediante SEM/EDX (Microscopía Electrónica de Barrido/Detector de Dispersión de Energía). Los resultados encontrados en este trabajo muestran que los valores del cociente elemental Pu/U en distintos puntos de la superficie (ya que con esta técnica sólo se puede explorar la superficie) varían entre 0.08 y 1.40, por lo que la heterogeneidad superficial en esta muestra es muy elevada. En algunos de los artículos referenciados con anterioridad [1,8] se señala este mismo efecto de heterogeneidad superficial en otras partículas de Thule. Las conclusiones de los distintos autores fueron que las partículas podían ser una mezcla de distintas partes de una bomba o de partes de

diferentes bombas, o que podía deberse a un efecto de disolución diferencial de unas zonas respecto a otras, debido a que las regiones con valores anómalos del cociente elemental Pu/U, estuvieran más o menos expuestas al entorno acuático.

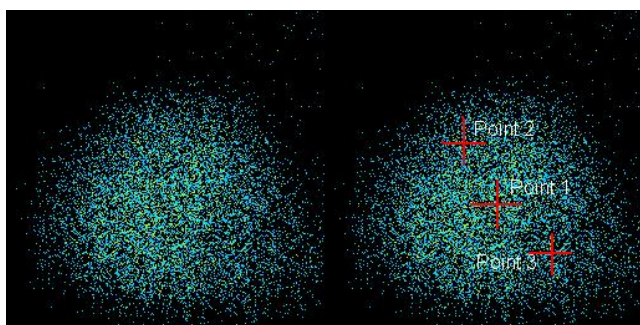
Es importante llegado este momento valorar la homogeneidad de estas partículas mediante  $\mu$ -PIXE y ver si se confirma lo observado mediante  $\mu$ -XRF. Para ello, de nuevo se han elegido puntos y regiones de análisis en las partículas. En la figura 7.8 aparecen para cada partícula el mapa de rayos X obtenido mediante  $\mu$ -PIXE y su lado el mismo mapa incluyendo los distintos puntos y/o áreas estudiadas. Además, para tener una idea más clara de la forma y tamaño de las muestras se presentan al final imágenes de electrones secundarios obtenidas mediante SEM de cada partícula. Los resultados de estas medidas están recogidos en la Tabla 6.



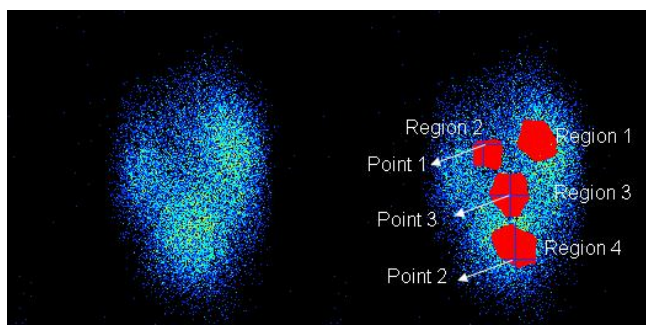
**Thule 68-1 (50x50 $\mu\text{m}^2$ )**



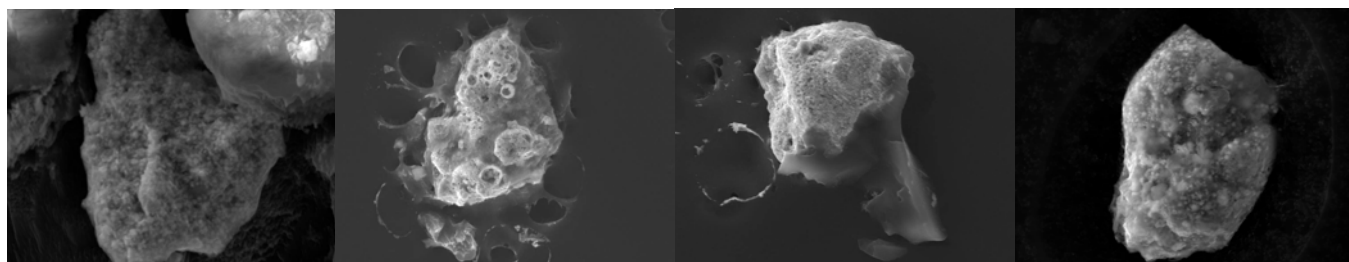
**Thule 97-1(150x150 $\mu\text{m}^2$ )**



**Thule 975371-4(100x100 $\mu\text{m}^2$ )**



**Thule 2003-7524( 50x50 $\mu\text{m}^2$ )**



Thu 68-1: 20x27  $\mu\text{m}$

Thu 97-1: 80x110

Thu 975371: 65x55  $\mu\text{m}$

Thu 2003-7524: 20x35

**Figura 7.8: Mapas de  $\mu$ -PIXE señalando los puntos y áreas de análisis de las partículas de Thule analizadas. Imágenes de SEM de las partículas.**

	<b>Identificación</b>	<b>Cociente elemental Pu/U (1 SD)</b>
<b>Thu 68-1</b>	Punto 1	$0.225 \pm 0.004$
Cociente promedio de toda la partícula Thu68-1 por $\mu$ -PIXE: <b><math>0.222 \pm 0.005</math></b>		
<b>Thu 97-1</b>	<b>Identificación</b>	<b>Cociente elemental Pu/U (1 SD)</b>
	Región 1	$0.070 \pm 0.005$
	Región 2	$0.25 \pm 0.01$
	Región 3	$0.26 \pm 0.02$
	Punto 1	$0.27 \pm 0.01$
	Punto 2	$0.064 \pm 0.002$
Cociente promedio de toda la partícula Thu 97-1 por $\mu$ -PIXE: <b><math>0.17 \pm 0.01</math></b>		
<b>Thu 975371-4</b>	<b>Identificación</b>	<b>Cociente elemental Pu/U (1 SD)</b>
	Punto 1	$0.099 \pm 0.003$
	Punto 2	$0.141 \pm 0.006$
	Punto 3	$0.149 \pm 0.009$
Cociente promedio de toda la partícula Thu 975371-4 por $\mu$ -PIXE: <b><math>0.117 \pm 0.007</math></b>		
<b>Thu 2003-7524</b>	<b>Identificación</b>	<b>Cociente elemental Pu/U (1 SD)</b>
	Región 1	$0.184 \pm 0.013$
	Región 2	$0.439 \pm 0.035$
	Región 3	$0.250 \pm 0.014$
	Región 4	$0.226 \pm 0.013$
	Punto 1	$0.407 \pm 0.008$
	Punto 2	$0.422 \pm 0.008$
	Punto 3	$0.182 \pm 0.003$
Cociente promedio de toda la partícula Thu 2003-7424 por $\mu$ -PIXE: <b><math>0.268 \pm 0.006</math></b>		

**Tabla 6. Cocientes promedio Pu/U obtenido mediante  $\mu$ -PIXE en diferentes tiros puntuales y regiones en las partículas de Thule. Para facilitar la comparación se incluyen los valores medios de los cocientes representativos de las partículas completas.**

En la partícula Thule 68-1, sólo se ha realizado un análisis puntual, y el valor del cociente elemental Pu/U coincide con el cociente promedio de toda la partícula medido por ambas técnicas. Esto es coherente con el hecho de que esta muestra de Thule sea la única que presenta una alta homogeneidad en la distribución del cociente Pu/U, ya que la incertidumbre relativa del cociente derivado del análisis confocal de los microvolúmenes es tan sólo del 10%.

En la partícula Thule 975371-4 se han hecho tres tiros puntuales y los cocientes varían entre 0.099 y 0.149, indicando un grado no muy alto de heterogeneidad dentro de la partícula.

Esto coincide con el valor de la incertidumbre relativa del cociente encontrada por  $\mu$ -XRF, que era de un 25%.

En el caso de la partícula Thule 2003-7524, se llevó a cabo un exhaustivo estudio ya que los resultados preliminares de  $\mu$ -XRF indicaban que tenía el mayor grado de heterogeneidad (incertidumbre relativa del 87%). Por eso se escogieron cuatro regiones y tres puntos de análisis diferentes. Los resultados de la Tabla 6 indican claramente que mediante  $\mu$ -PIXE también se observa una gran heterogeneidad, habiéndose encontrado cocientes elementales de Pu/U en el intervalo 0.182-0.439.

Finalmente, en la partícula Thule 97-1, no se había realizado ningún estudio mediante  $\mu$ -XRF, por lo que no tenemos información microvolumétrica con la que comparar para estimar la homogeneidad de la partícula. Aún así, para tener información detallada se eligieron tres regiones y dos puntos para analizar mediante  $\mu$ -PIXE. Los resultados indican que hay alguna heterogeneidad en la distribución del cociente Pu/U. Aunque mirando detenidamente los datos de la Tabla 6 puede apreciarse que hay dos valores muy bajos y similares y el resto son más altos y coincidentes entre sí. Importante es el hecho de que los dos valores más bajos correspondan a la misma área de la partícula, como puede comprobarse en la Figura 7.8, mientras que el resto de la partícula analizada presenta valores mayores y uniformes.

De nuevo el acuerdo entre ambas técnicas es muy bueno, por lo que la principal conclusión de este trabajo es la validez de cualquiera de estas dos herramientas analíticas para este tipo de investigaciones con partículas calientes.

## 7.4- LÍNEAS L vs LÍNEAS K. INTRODUCCIÓN

Hasta aquí se han mostrado resultados de los estudios de partículas calientes basados en el análisis de los rayos X L característicos del U y el Pu. Se han utilizado distintos modos de excitación, electrones, fotones (radiación sincrotrón), protones y partículas alfa, pero en todos los casos los cocientes Pu/U se han obtenido de la cuantificación de las líneas de emisión características L. Ha quedado demostrada la gran utilidad que tiene el uso de una herramienta analítica como el PIXE, utilizada hasta ahora en otras aplicaciones, para la investigación de muestras ambientales tan complejas como las partículas calientes. Sin embargo, a pesar de la bondad de los resultados encontrados (validados mediante comparación con otras técnicas), también se han hallado algunas dificultades. Fundamentalmente tres son los aspectos sobre los que es importante incidir. Por un lado, el gran solapamiento de las líneas L del U y el Pu complica el ajuste de los espectros. Por otro lado, ya se ha visto que la corrección necesaria para obtener los cocientes elementales Pu/U implica el conocimiento preciso de las secciones eficaces de producción de estos elementos. Los datos atómicos relativos a elementos de Z tan alta no son conocidos con exactitud debido a la ausencia de valores experimentales y debido a la gran complejidad que presenta el estudio teórico de los procesos radiativos y no radiativos dentro de

la capa L. Y por último, la autoabsorción de los rayos X L en partículas calientes de más de 50  $\mu\text{m}$  ya es de un 50%, y aplicar una corrección debido a la autoabsorción no es tarea fácil como se discutió anteriormente. Por todo ello se planteó utilizar las líneas K del U y el Pu en lugar de las líneas L. Ahora bien, varios son los hechos que hay que tener en cuenta para abordar este estudio. La sección eficaz de ionización de las capas K de estos elementos es mucho menor que la de las L, lo que conduce al uso de protones de alta energía ( $>4\text{MeV}$ ) para estos análisis. Trabajar con protones de alta energía (hasta 18 MeV) conlleva un gran aumento del número de reacciones nucleares que pueden producirse durante la medida, por lo que, aunque la sección eficaz sea mayor cuanto más alta sea la energía, puede ser que la relación señal-fondo no sea óptima para los protones más energéticos. Además, hasta ahora sólo se han analizado partículas micrométricas, ya que los rangos de los iones utilizados como sondas ( $\sim 150\mu\text{m}$  para protones de 3 MeV) no permitían explorar completamente muestras de mayores dimensiones. Con protones de alta energía el rango aumenta hasta 3.2 mm en el caso de protones de 18 MeV, lo que permite investigar partículas calientes de milímetros de tamaño. El cociente Pu/U en estas macropartículas no se ha podido determinar a través de las líneas L porque para optimizar el estudio de las líneas K se ha tenido que utilizar un filtro muy grueso que impide su correcta determinación.

## **7.5- PIXE DE ALTA ENERGÍA**

### **7.5.1 PARTÍCULAS MILIMÉTRICAS**

El estudio de partículas de tamaños superiores a un milímetro generó la necesidad de utilizar PIXE de alta energía por las razones descritas arriba. Principalmente porque la autoabsorción de los rayos X L en la muestra hace necesario el uso de las líneas K, y esto conlleva el uso de haces protones de alta energía que puedan excitar estas niveles energéticos. Y porque para estudiar todo el volumen de las partículas es imprescindible tener un rango mayor de los protones, que también implica usar protones de energías más altas que las empleadas hasta ahora.

En la Tabla 7 se muestran las intensidades transmitidas desde distintos espesores, a través de una matriz típica de una partícula caliente, de las líneas  $L_{\alpha}$  y  $K_{\alpha}$  del U y del Pu. Como puede verse, en el caso de tener partículas de más de 100  $\mu\text{m}$  es inviable el uso de las líneas L, a no ser que interese hacer un análisis superficial (entendiéndose como superficial en este caso una profundidad del 5-10% de la totalidad de la partícula).



	Profundidad				
Transmisión I/I <sub>0</sub>	50 $\mu$ m	100 $\mu$ m	500 $\mu$ m	1 mm	2 mm
<b>L<math>\alpha</math> U</b>	0,453	0,205	0,000	0,000	0,000
<b>L<math>\alpha</math> Pu</b>	0,493	0,243	0,001	0,000	0,000
<b>K<math>\alpha</math> U</b>	0,982	0,964	0,834	0,695	0,483
<b>K<math>\alpha</math> Pu</b>	0,984	0,969	0,852	0,726	0,528

Tabla 7. Transmisión de los rayos X de las líneas L y K del U y el Pu a través de una partícula caliente típica [16] desde diferentes profundidades, calculadas haciendo uso de la aplicación recogida en la página :

[http://henke.lbl.gov/optical\\_constants/filter2.html](http://henke.lbl.gov/optical_constants/filter2.html).

Dado que para partículas de 1,5 mm (que es el tamaño de las mayores que se van a analizar) la diferencia en la autoabsorción de las líneas K $\alpha$  del U y el Pu no llega al 5%, no se ha corregido, al saber que la incertidumbre que puede tener este valor es mayor que el valor mismo debido a las dudas sobre la composición y densidad exactas.

Como el gran tamaño de estas partículas está directamente relacionado con su actividad, la emisión de rayos X espontáneos genera un fondo que merece la pena observar, entre otras cosas para conocer las emisiones propias de las partículas y valorar si suponen una contribución que haya que restar de los espectros de rayos X inducidos. Estos rayos X no inducidos (Figura 7.9) de las partículas provienen de los procesos de conversión interna que tienen lugar durante las desintegraciones del  $^{241}\text{Am}$  y de los distintos isótopos de Pu que contienen las partículas.

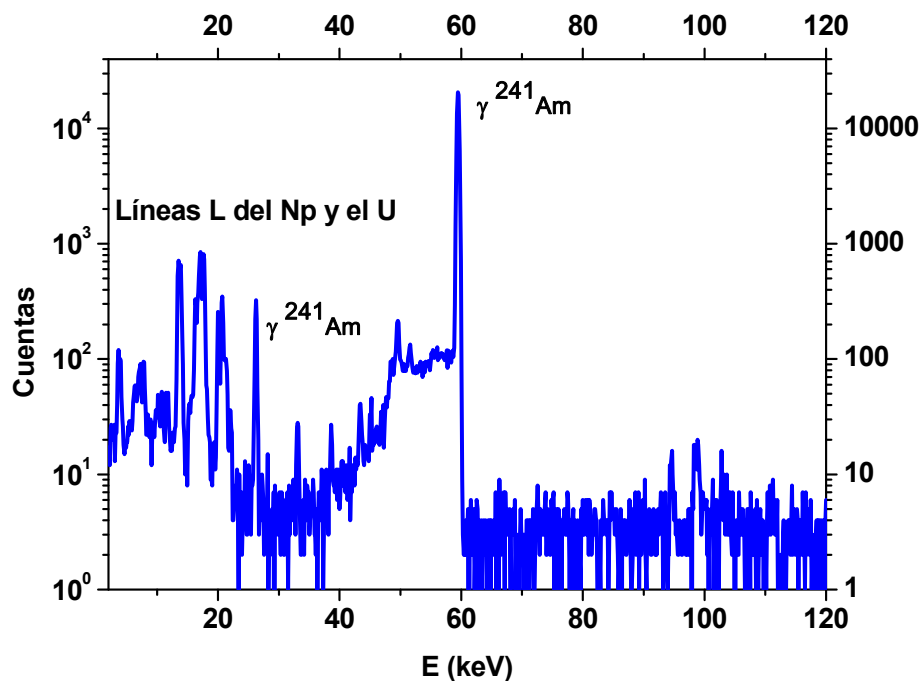
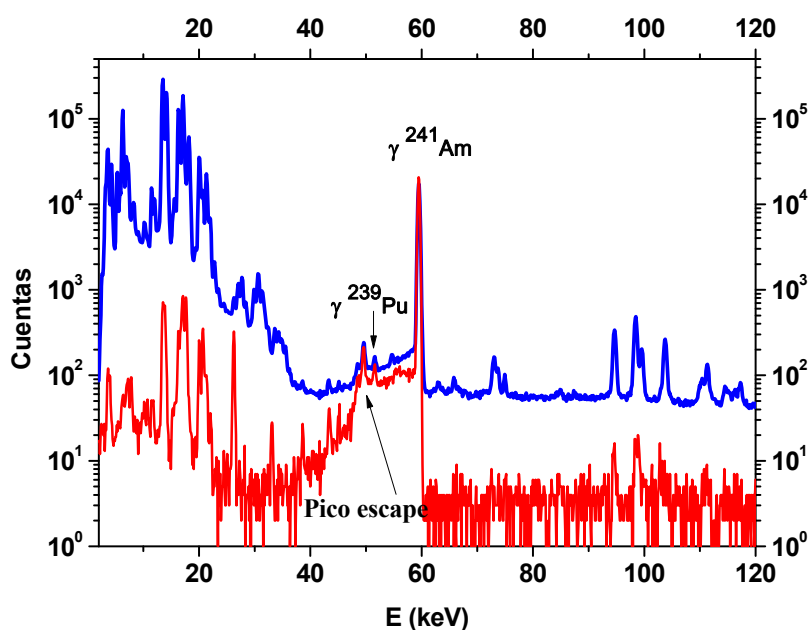


Figura 7.9: Espectro de fondo de la partícula Z2PR2 tomado durante 10 minutos con un detector LEGe con un filtro mylar de 1mm de grosor.



**Figura 7.10:** Comparación de los rayos X espontáneos e inducidos con protones de 6 MeV, adquiridos durante 10 minutos con un detector LEGe con un filtro mylar de 1mm de grosor.

En la Figura 7.10 se compara este espectro con uno inducido con protones de 6 MeV<sup>2</sup>, adquirido en las mismas condiciones (puede apreciarse que las alturas de las emisiones gamma del <sup>241</sup>Am y <sup>239</sup>Pu, así como el pico de escape del Ge de 49.7 keV, coinciden, ya que el filtro ya no afecta a esta parte del espectro). En estas condiciones de trabajo, los rayos X L inducidos son más de dos órdenes de magnitud más abundantes, por lo que el fondo espontáneo es despreciable y se podría hacer uso de estas líneas para calcular el cociente Pu/U. Sin embargo, la resolución de las líneas L es peor en estos espectros obtenidos con un detector LEGe, que en los obtenidos en las medidas que se han presentado anteriormente de las líneas L realizadas con el detector Si(Li), ya que en este caso, los parámetros de la electrónica se han elegido para optimizar la región de alta energía. Esto hace que la deconvolución de la parte del espectro de las líneas L sea más difícil. En la Figura 7.10 se ve cuanto más compleja es la parte de las líneas L que la de las K, debido al gran solapamiento entre emisiones. Además, para optimizar la relación señal/fondo de las líneas K en las medidas en el ciclotrón hizo falta un filtro de Al de 3,3 mm de espesor (se justificará en el apartado correspondiente) y para poder realizar una comparación entre los límites de detección obtenidos para las líneas K con las dos energías (18 y 6 MeV) se decidió utilizar el mismo filtro, por lo que el uso de las líneas L quedó descartado, al absorberse éstas totalmente en el aluminio.

<sup>2</sup> Los análisis realizados con energías iguales o inferiores a 6 MeV siempre se han llevado a cabo en el acelerador tándem del CNA. Los análisis con protones de 18 MeV corresponden a medidas hechas en el ciclotrón del mismo centro.

En el caso de las líneas K, puede observarse en la figura anterior que la contribución de los rayos X espontáneos no es despreciable en este caso, ya que los inducidos con protones de 6 MeV son tan sólo una factor 25 más alto. Así, a la hora de realizar los cálculos del cociente Pu/U con estas líneas hay que sustraer adecuadamente el fondo sin haz de cada partícula.

La principal desventaja de las líneas K frente a las L es su menor sección eficaz de ionización. En la Figura 7.11 se puede ver cómo la sección eficaz de ionización de las líneas K es varios órdenes de magnitud menor que las de las líneas L para cualquiera de las partículas utilizadas previamente. La  $\sigma_K(U)$  en el caso de usar protones de 6 MeV es aproximadamente un factor 1000 más baja que la  $\sigma_L(U)$  con protones de 3 MeV o partículas alfa de 6 MeV. Esta diferencia se reduce a un factor 100 en el caso de usar protones de 18 MeV. Evidentemente a menos de 6 MeV la disminución de la sección eficaz se acusa más todavía.

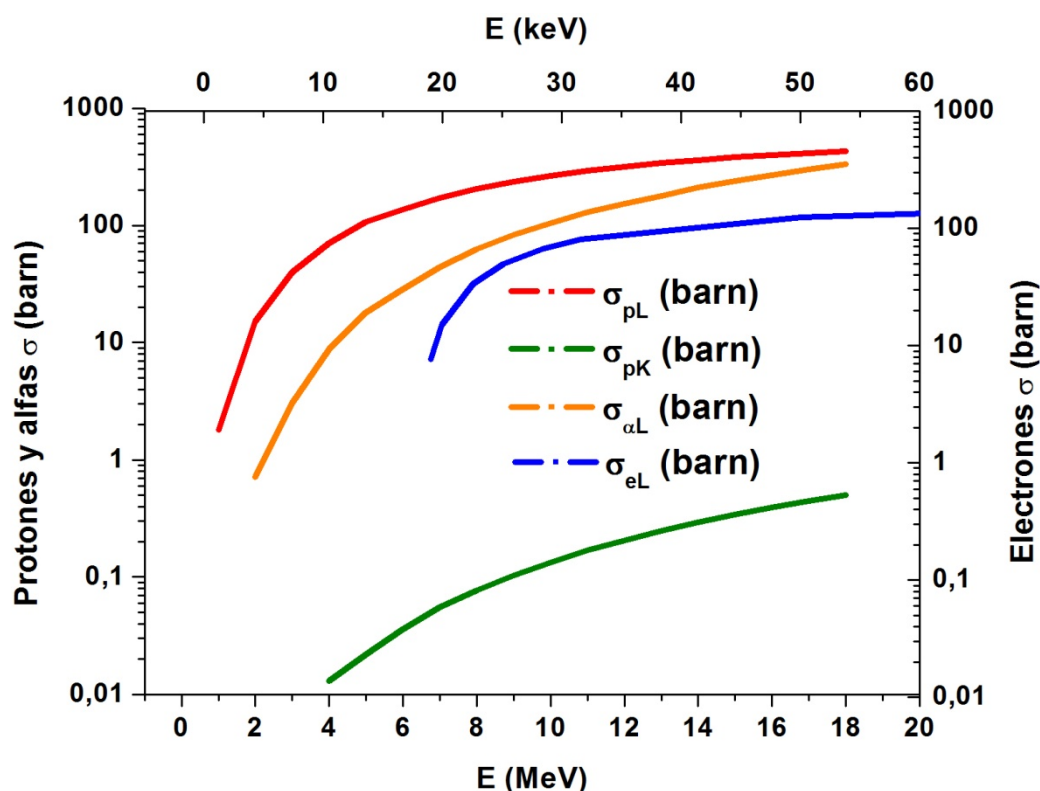


Figura 7.11: Secciones eficaces para las líneas L y K de protones y de las líneas L de partículas alfa y electrones (siempre del U), en función de la energía. El eje de energía inferior es para los protones y las alfas y el superior para los electrones.

Además, el rango de los protones a 6 MeV ya es de tan sólo 526  $\mu\text{m}$  (Figura 7.12), por lo que energías más bajas no permitirían explorar una parte significativa de las partículas, ya que están tienen en todos los casos más de 1 mm.

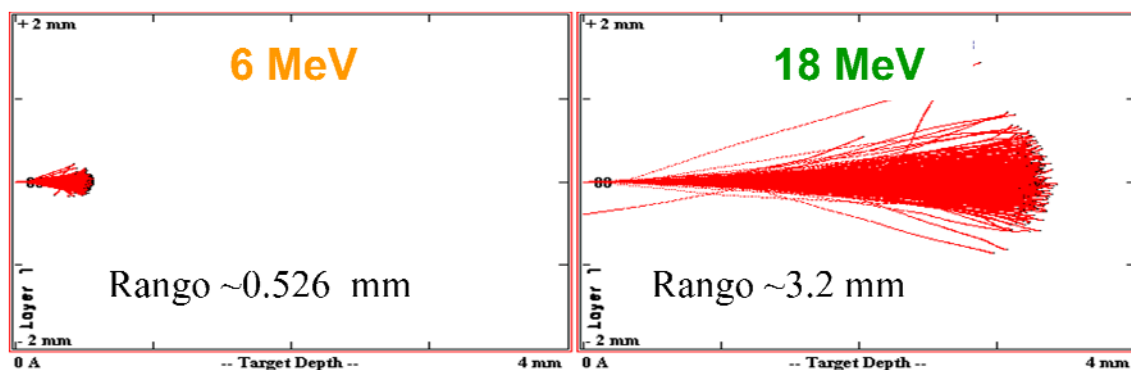


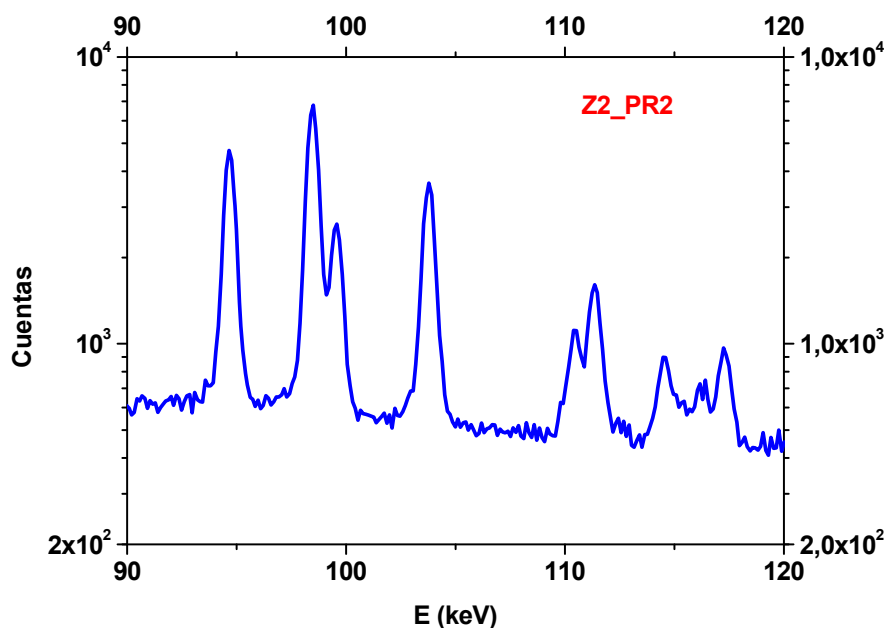
Figura 7.12: Rango de protones de 6 y 18 MeV en partículas calientes (mezcla de óxidos de U y Pu).

Las opciones de energía que parecían más lógicas eran, la máxima ofrecida por el acelerador tándem de 3 MV del CNA, 6 MeV, y los 18 MeV suministrados por el ciclotrón del mismo centro, ya que son las energías disponibles más altas y con las que conseguir por lo tanto la mayor sección eficaz de ionización. La descripción experimental de los dos conjuntos de medidas se recoge a continuación.

#### 7.5.1.1 Acelerador Tandem

En este caso la línea utilizada para llevar a cabo las medidas fue la línea 0°, o multipropósito. La cámara de vacío de esta línea, así como los detectores que contiene, han sido descritos en el Capítulo 3, en el apartado de infraestructuras. En cualquier caso es importante señalar que para el análisis de las líneas K se utilizó el detector LEGe situado en esta cámara, que tiene 50 mm<sup>2</sup> de área activa y 5 mm de espesor, una ventana de Be de 25  $\mu$ m de espesor y una resolución de 150 eV para la emisión K $\alpha$  del Mn (5.9 keV). Este detector está situado a 45° respecto a la dirección de incidencia del haz y la distancia entre el detector y la muestra era de 9 cm y se utilizó un filtro de Al de 3.3 mm de espesor. La razón para utilizar este filtro era mantener las condiciones experimentales que fueron necesarias en el ciclotrón para mejorar el fondo a altas energías (se verá más adelante). En el caso de protones de altas energías hay un componente en el fondo que cobra especial relevancia: debido a las reacciones nucleares producidas entre las partículas del haz con los elementos de la cámara de vacío y con la propia muestra, se producen rayos gamma que mediante efecto Compton interaccionan con el cristal del detector. Esto genera un fondo continuo en el espectro sobre el que se superponen las otras contribuciones de fondo descritas en el Capítulo 2, fundamentalmente el Bremsstrahlung de electrones. Incluso con el uso del filtro de Al de 3,3 mm este fondo no puede evitarse ya que procede de gammas más energéticos que los que este filtro es capaz de absorber. En la Figura 7.13 se muestra un espectro con protones de 6 MeV de la región de energía de interés, en el que pueden verse las líneas K sobre este fondo continuo, para tener una referencia del cociente

señal/fondo que luego se pueda comparar con el obtenido en el ciclotrón con protones de 18 MeV, Este cociente señal/fondo es  $\sim 11$  si lo calculamos a partir del pico  $K_{\alpha 1}$  del U.



**Figura 7.13:** Espectro líneas K del U y el Pu para la partícula HP1\_2 con un filtro de Al de 3,3 mm. El tiempo de adquisición fue de 2589s.

El sistema de adquisición de datos es el que aparece en la Figura 3.19 de la memoria. El tamaño del haz en las medidas realizadas en esta cámara se determinó con un colimador de 0.5 mm situado a la entrada de la misma. La intensidad del haz fue de aproximadamente 5 nA en todas las medidas.

El programa de ajuste utilizado para obtener las áreas del U y del Pu ha sido el GUPIX [20], y las correcciones aplicadas a las áreas han sido dos, la correspondiente a la sección eficaz de producción de rayos X y a la eficiencias ( $\epsilon$ ) del detector. La sección eficaz de producción se ha calculado a partir de las secciones eficaces de ionización proporcionadas por el programa VIVA-LAB [21] (extrapolando para el Pu con los datos de los elementos de Z comprendidos entre  $Z=70$  hasta  $Z=92$ , Figura 7.14) y de los rendimientos de fluorescencia ( $\omega_K(U)=0.972$ ,  $\omega_K(Pu)=0.973$ , [22]). El factor de corrección  $\epsilon_U/\epsilon_{Pu}=1.05$ , debido a las diferencias en la eficiencia del detector para las líneas  $K_{\alpha 1}$  de ambos elementos, se ha obtenido a partir de los parámetros del detector usando la subrutina GUCSA (que está dentro del programa GUPIX).

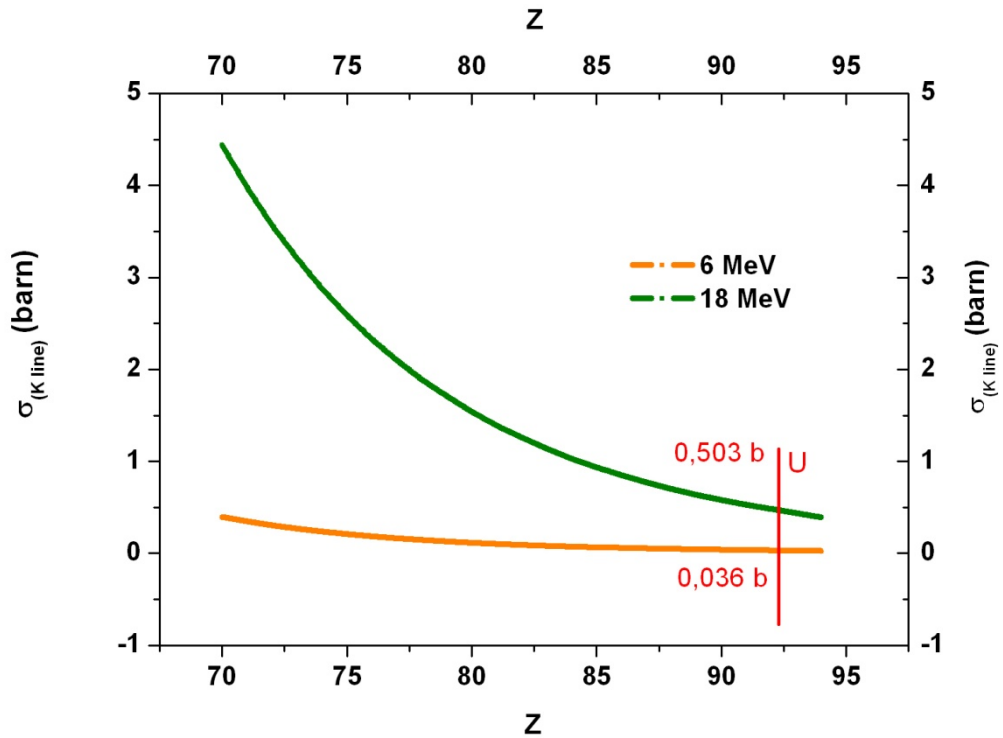
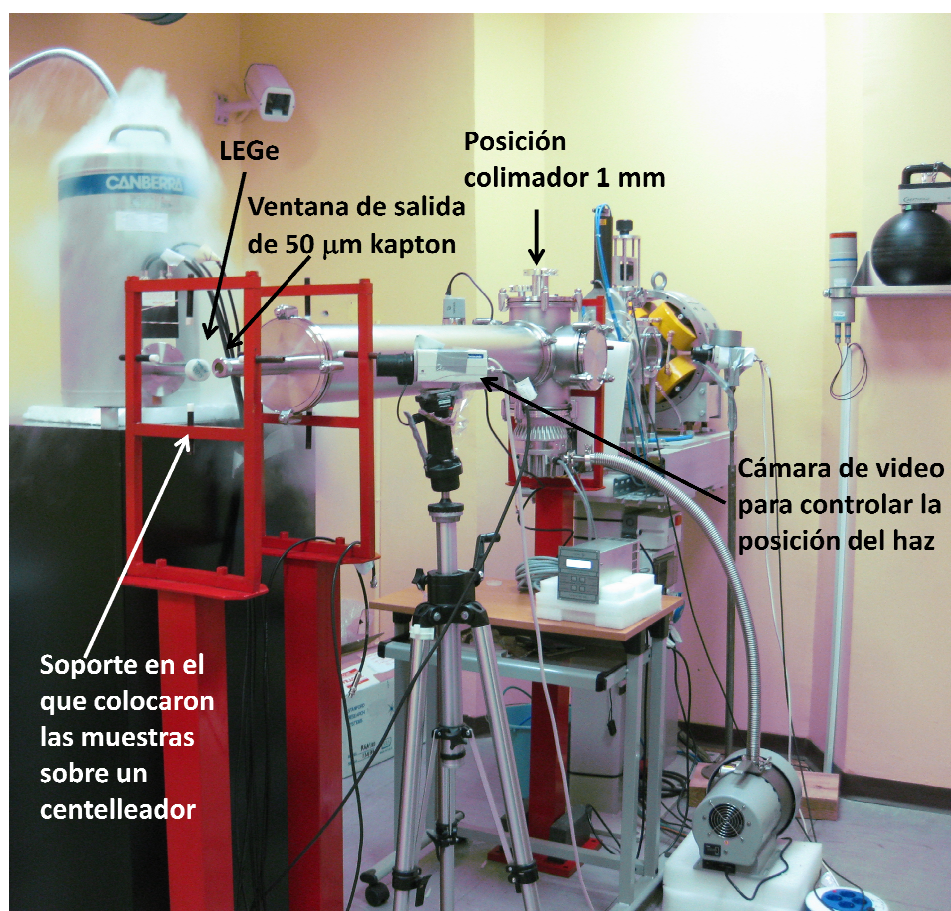


Figura 7.14: Sección eficaz de ionización de protones a 6 y 18 MeV en función de la Z.

#### 7.5.1.2 Ciclotrón

Los experimentos con protones de 18 MeV se han llevado a cabo en el ciclotrón 18/9 del CNA. La descripción de esta instalación puede encontrarse en el Capítulo 3 de esta memoria. Haciendo uso de los distintos elementos de focalización y colimación que componen la línea, y utilizando un colimador adicional de grafito, de 1 mm de diámetro, situado en un manipulador longitudinal en uno de los cubos de la línea, se consiguió un haz de  $\sim 1$  mm de diámetro (el pequeño recorrido que hace el haz en aire puede producirle una pequeña dispersión lateral) y de corrientes del orden de los pA. Los espectros de PIXE se adquirieron con el detector LEGe descrito en el apartado anterior y el filtro de Al de 3,3 mm. Este filtro en el caso de usar protones de 18 MeV es imprescindible, ya que a esta energía los protones retrodispersados no se frenan en los filtros de mylar que en principio se pensaron usar para poder estudiar simultáneamente las líneas L y las K, y el ruido que introducen en los espectros aumenta tanto el límite de detección que no era posible cuantificar las emisiones K del U y del Pu. En este caso la cadena electrónica fue la convencional y se utilizó un blindaje de Pb para evitar parcialmente el fondo debido a las reacciones nucleares del haz con el colimador de grafito y con el reductor en el que se encuentra la nariz de salida. El detector se situó a  $135^\circ$  respecto a la dirección de incidencia del haz, con idea de acercar la muestra todo lo posible a la ventana de salida de la línea y perder la menor energía posible y tener el haz lo más pequeño posible también. Las partículas se pegaron a un centelleador (ZnS(Ag)) para poder situar el haz correctamente sobre la partícula haciendo uso de una cámara de video para monitorizar la irradiación. Ver Figura 7.15.



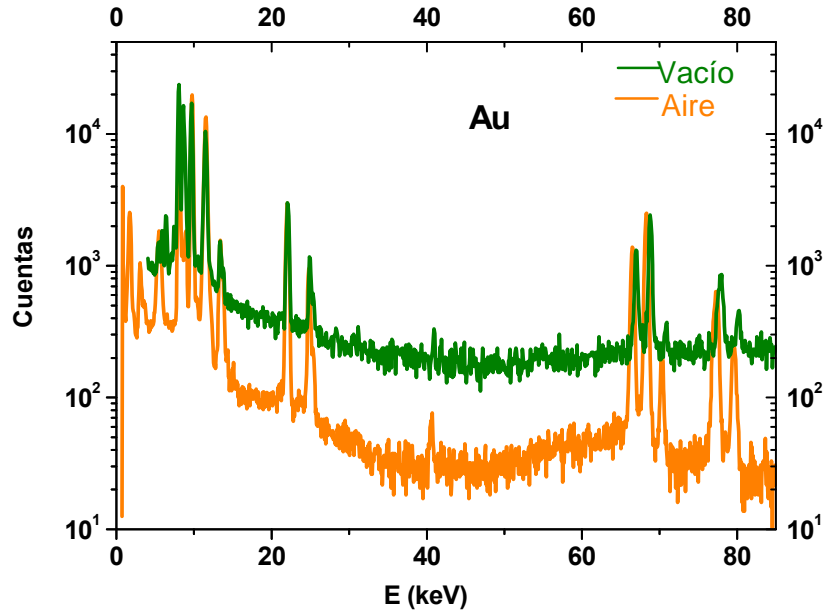


**Figura 7.15:** Línea del ciclotrón con la disposición de los elementos utilizados para las medidas.

En la ventana de salida de Kapton de 50 µm y los 5 cm de aire que recorre el haz antes de incidir en la muestra los protones pierden 300 keV de energía, por lo que la energía nominal de las medidas (sin tener en cuenta la incertidumbre en la energía inicial intrínseca al ciclotrón) es:  $17.66 \pm 0.03$  MeV.

Hay que señalar el hecho de que las medidas en esta línea son en aire y estas condiciones son fundamentales para poder cuantificar las líneas K de estos elementos tan pesados. Los límites de detección trabajando en vacío son un orden de magnitud superiores que los que se han obtenido realizando los análisis en el haz externo, ya que se evitan los rayos gamma inducidos por reacciones nucleares con las paredes de la cámara y que podrían interaccionar mediante efecto Compton con el detector. Dada la poca estadística de los picos K esta mejora ha sido fundamental para poder llevar a cabo esta caracterización a 18 MeV. Esto se ilustra claramente en la siguiente figura, en la que se comparan los espectros normalizados de un patrón de oro tomado en vacío<sup>3</sup> y tomado en aire.

<sup>3</sup> El espectro tomado en vacío ha sido cedido por I.Ortega ya que forma parte de su tesis doctoral [23]



**Figura 7.16:** Espectro de Au adquirido a 18 MeV en aire (naranja) y en vacío (verde).

El programa de ajuste de espectros y el tratamiento de datos son los mismos descritos en el apartado anterior para los experimentos en el tándem con protones de 6 MeV.

#### 7.5.1.3 Resultados. 18 MeV vs 6 MeV.

Después de adoptar las condiciones experimentales más favorables para reducir los fondos en las medidas realizadas en las dos líneas, y teniendo en cuenta que además en el caso de 18 MeV la medida es en aire y la sección eficaz de ionización es más de un orden de magnitud superior que en el caso de los protones de 6 MeV, todo parecía indicar que sería para esta energía para la que se encontraría el mejor límite de detección. Sin embargo, mirando una comparación de espectros tomados para la misma partícula y normalizados al pico  $K_{\alpha 1}$  del U (Figura 7.17), se ve que a pesar de lo dicho anteriormente, la razón señal/ruido sigue siendo un factor 3 mejor en el caso de los protones a 6 MeV. Esto es debido al gran aumento en el número de reacciones nucleares producidas a 18 MeV.



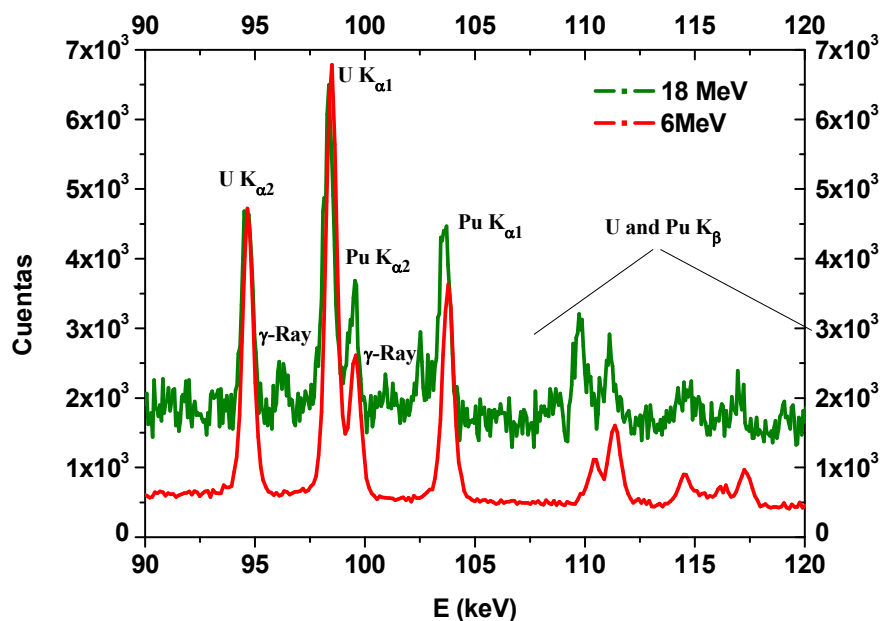


Figura 7.17: Espectro de HP1\_1 adquirido a 6 MeV (rojo) y 18 MeV (verde).

Es importante destacar el hecho de que en este caso, a pesar de trabajar con protones de 18 MeV, con los que la probabilidad de que se produzcan reacciones nucleares ( $p, xn$ ) con el Pu y el U no es despreciable, no pueden detectarse picos satélites a las emisiones de estos elementos en los espectros. Entendiéndose como picos satélites los originados por los rayos X emitidos mediante conversión interna por los elementos de  $Z+1$  que han quedado en estados excitados tras formarse por una reacción nuclear ( $p, xn$ ) con elementos de número atómico  $Z$ . En este caso las reacciones ( $p, xn$ ) con el U y el Pu darían lugar a Np y Am respectivamente. Estos picos satélites guardan una relación con el pico principal de aproximadamente un factor 10 en el caso del Au [referencia]. Suponiendo que para el U y el Pu esta proporción fuese similar quedarían por debajo del límite de detección, ya que como se puede verse en la figura anterior, el cociente señal/ruido en los análisis de 18 MeV es  $\sim 3.5$ . Además, en el caso de producirse, no coincidirían con los picos de ningún elemento de interés, pues como se ha dicho los productos de las reacciones serían Np y Am.

Se han analizado un total de 3 partículas calientes de Palomares de tamaño milimétrico, dos procedentes de una de las bombas (HP1\_1 y HP2\_1) y una de la otra bomba que explotó (HP3\_2). Los resultados obtenidos están recogidos en la Tabla 8.

	Pu/U	
	6 MeV	18 MeV
<b>HP1_1</b>	0,5	0,8
<b>HP2_1</b>	0,5	0,9
<b>HP3_2</b>	1,1	—

**Tabla 8:** Cocientes Pu/U de tres partículas milimétricas de Palomares obtenidos con protones de 6 y 18 MeV. Las incertidumbres del ajuste y estadísticas asociadas a estas medidas son menores del 10%. HP3\_2 no fue analizada a 18 MeV.

A pesar de que el límite de detección sea peor a 18 MeV no pueden ignorarse las ventajas que presenta esta energía frente a los 6 MeV. De hecho, de los resultados de la tabla anterior se deduce, que hace falta un análisis a ambas energías para poder apreciar heterogeneidades en profundidad en partículas de estos tamaños ( $\sim 1.5$  mm). El cociente Pu/U obtenido a 6 MeV no es representativo de toda la partícula, ya que a esta energía los protones sólo exploran las primeras 500  $\mu\text{m}$  de la misma, y la producción de rayos X sólo es significativa en una profundidad mucho menor, ya que como se vio en la Figura 7.11 la sección eficaz de producción de rayos X de las líneas K disminuye muy rápidamente por debajo de los 6 MeV. Si las partículas fuesen menores de 500  $\mu\text{m}$  el análisis único de protones de 6 MeV podría ser suficiente y tendríamos mejor límite de detección. Pero para partículas mayores hace falta un haz más energético para poder estudiar las partículas completas, a pesar de que tengamos un fondo más elevado.

Los cocientes encontrados para las partículas procedentes de bombas diferentes son uno el doble del otro. En el caso de las partículas de la bomba 1 el cociente medio (representativo de toda la partícula) es de 0.8-0.9, que es uno de los valores típicos a los que se hacía referencia en apartados anteriores. De la partícula de la otra bomba no tenemos un valor promedio de su totalidad, pero del análisis a 6 MeV sabemos que al menos en una parte el cociente es el doble en este caso, si fuese la misma relación de proporcionalidad la que guarda el resto de la partícula no explorada tendríamos un cociente Pu/U de 2, que es el otro valor típico al se había hecho referencia previamente. En este caso si sabemos con seguridad el origen de cada una de las partículas, las que son de la bomba 1 y las que son de la bomba 2. Esto es porque estas muestras han sido cedidas por el CIEMAT, que fue el organismo responsable de la limpieza tras el accidente y etiquetó convenientemente las partículas al ser almacenadas según su procedencia. Por lo tanto, podría ser, que las diferencias que se encuentran entre los cocientes Pu/U de las partículas de Palomares en la literatura, siempre entorno a dos valores (aproximadamente 0.8 y 2) pueda explicarse atendiendo a que pertenezcan a una bomba y no a otra, y podría usarse este cociente como huella.

### 7.5.2 PARTÍCULAS MICROMÉTRICAS

La simplicidad de los espectros de las líneas K del Pu y el U comparados con los de las líneas L de los mismos elementos, llevó a la idea de utilizar las líneas K también en el estudio de partículas micrométricas. Para poder realizar dicho trabajo había que utilizar la línea de la microsonda del acelerador tandem (ampliamente descrita con anterioridad). Para poder llevar a cabo estos experimentos hubo que modificar la cámara de vacío para poder situar un detector LEGe, que hasta el momento no estaba instalado en la cámara. El detector utilizado fue el mismo que se describe más arriba pero la situación del detector fue de  $90^\circ$  respecto a la dirección de incidencia del haz, ya que no era posible otra configuración, esto motivó que hubiera que girar el portamuestras. La electrónica asociada fue un amplificador 2020 de Canberra, conectado al sistema de adquisición propio de la microsonda para poder sincronizar la información del detector con el sistema de barrido y poder obtener mapas de concentración a partir de las líneas K.

La intensidad del haz fue del orden del nA y se utilizó el mismo filtro de Al de 3,3 mm. Como en este caso mediante RBS se puede estudiar el espesor de la partícula, además de que al dar las señales del U y el Pu juntas podían realizarse mapas de las partículas con más rapidez, se decidió aplicar simultáneamente esta técnica al  $\mu$ -PIXE. Para ello se utilizó el detector de Si que hay a  $143^\circ$  en geometría Cornell (descrito con anterioridad). A este detector se le puso un colimador de 3 mm de diámetro para fijar con precisión el ángulo de detección y evitar que llegaran partículas con una gran dispersión cinemática.

Sabiendo ya que las energías más altas no proporcionan necesariamente los límites de detección más bajos, se hizo un estudio a 4, 5 y 6 MeV, comparando el crecimiento de la sección eficaz y del fondo en este intervalo de energías (Figura 7.18).

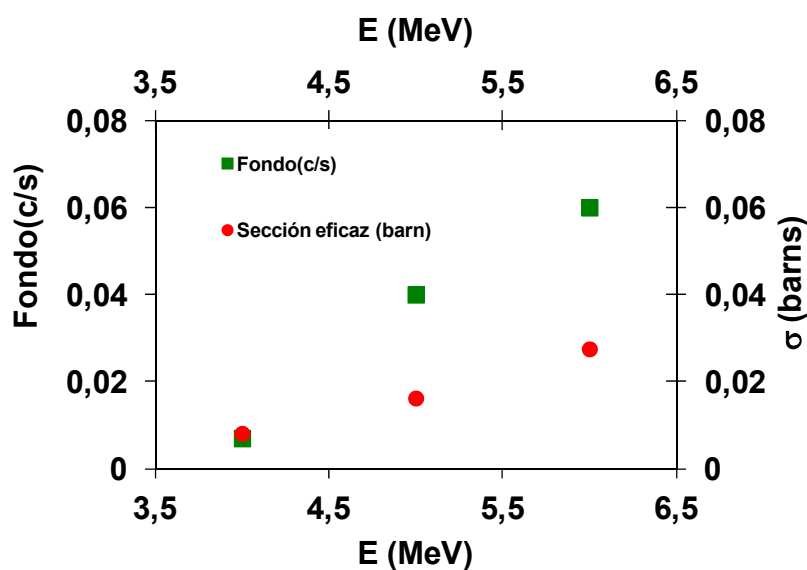
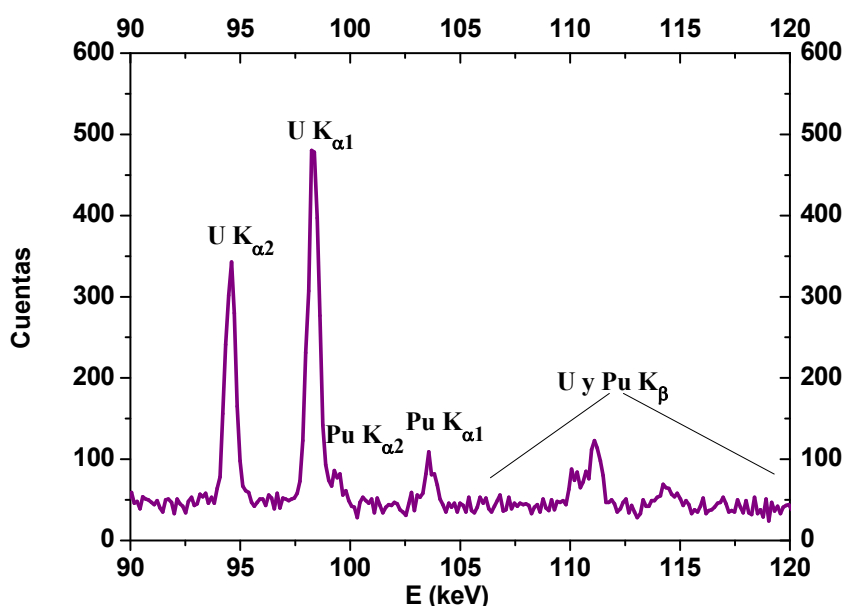


Figura 7.18: Comparación entre la señal de fondo y la sección eficaz de ionización de la línea línea  $K\alpha$  del U para protones de 4, 5 y 6 MeV.

Como puede apreciarse, aunque la sección eficaz crece en una pequeña proporción entre 4 y 6 MeV las cuentas por segundo del fondo aumenta más rápidamente, por lo que el menor límite de detección encontrado es para 4 MeV ( $< 1\%$  at.). Es pues con esta energía con la que se hizo el análisis de las dos partículas calientes, la A1 (caracterizada en el capítulo anterior mediante la excitación de la líneas L con protones, partículas alfa y electrones), y una nueva partícula de Thule no estudiada hasta ahora (SAAB). En la Figura 7.19 se muestra un espectro de líneas K de la partícula de Thule,

Dependiendo de la concentración que tengan las partículas de Pu y U merecerá la pena realizar análisis de líneas K dada su gran sencillez. Si son muy pequeñas o tienen poca concentración de estos elementos será inviables el estudio en estas condiciones dada la baja estadística que presentan los espectros.



**Figura 7.19:** Espectro de líneas K a 4 MeV de la partícula SAAB. El tiempo de adquisición fue de una hora y 15 minutos.

Los resultados de los cocientes Pu/U de las dos partículas analizadas son los siguientes:

- A1: 2.2
- SAAB: 0.15

El valor del cociente elemental Pu/U que se encontró en el análisis de las líneas L para la partícula HP-1 fue de un promedio de 2. Se encontraron algunos puntos en los que el cociente era de 2.2, por lo que el resultado es coherente. Esto indica además, que no haber realizado ninguna corrección debida a las diferencias en la autoabsorción de los rayos X L del U y del Pu no condujo a un resultado erróneo del cociente Pu/U.

En el caso de la otra partícula el valor del cociente es similar a los encontrados en otras partículas de Thule en este trabajo, como puede verse en la Tabla 4 de este capítulo. Puede decirse entonces que se puede aplicar esta técnica utilizando las líneas K para caracterizar micropartículas y evitar así la pesada deconvolución de espectros y tratamiento de datos de las líneas L.

Se obtuvo más información a partir de los espectros de  $\mu$ -RBS. Se tomaron espectros mediante esta técnica a las 3 energías mencionadas. A 4 MeV se distingue claramente la señal debida a los elementos pesados de la partícula de la señal de los elementos ligeros y a 5 MeV esta diferencia se acentúa. Pero a 6 MeV, dado que la resolución en masa de esta técnica mejora al aumentar la energía (ya que disminuye el poder de frenado) se separa completamente la señal del C, del O, de elementos de Z intermedia como el Si o el Fe (que podrían formar parte de restos de suelo) y la señal del U y el Pu (Figura 7.20).

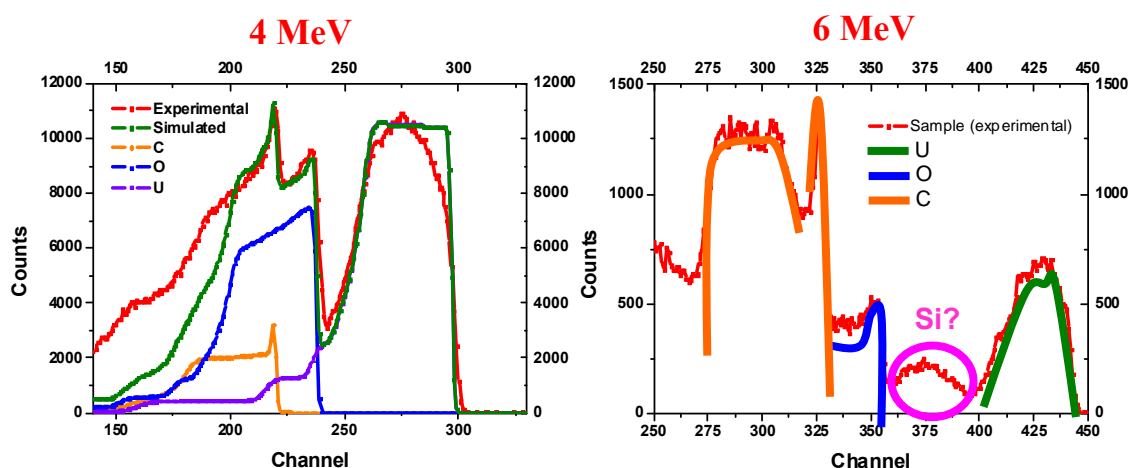
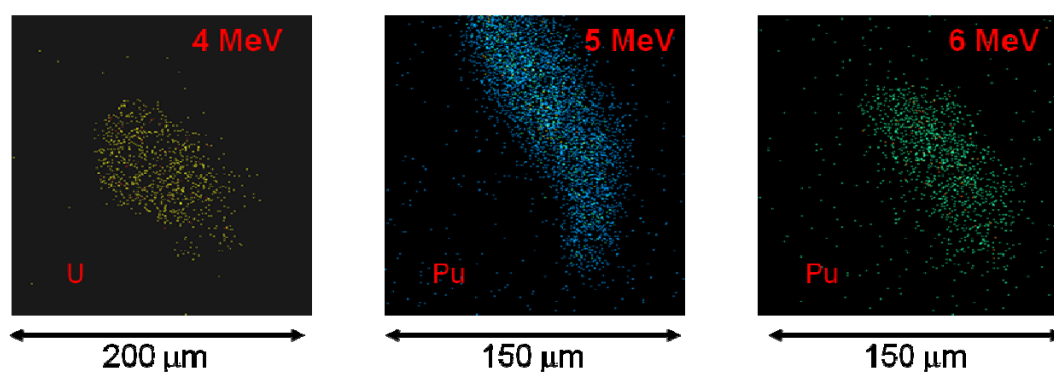


Figura 7.20: Espectro de  $\mu$ -RBS a 4 y 6 MeV.

En este caso, a partir de los espectros de  $\mu$ -RBS a 6 MeV, se podría obtener el tamaño de las partículas en  $\text{at}/\text{cm}^2$ , considerando la anchura de la señal del U+Pu, sabiendo que en este caso, dentro de esa señal no hay contribución de ningún otro elemento de Z intermedia, ya que en estas condiciones se separan ambas aportaciones en el espectro. Con este dato y el espesor físico medido en un microscopio electrónico, puede llegarse al valor de la densidad, como ya se discutió en el capítulo anterior. Para la partícula A1, se obtiene a partir de la medida a 6 MeV una densidad de  $2.1 \text{ g}/\text{cm}^3$ , que es totalmente compatible con la densidad de  $2.3 \text{ g}/\text{cm}^3$  indicada en el estudio previo de esta partícula a 3 MeV.

Para terminar, en la siguiente figura se muestran mapas de concentración del Pu y el U realizados a partir de la señal de las líneas K y de RBS. Estos mapas tienen la importancia de ser los primeros mapas de líneas K realizados en partículas calientes conocidos hasta el momento.

## Mapas PIXE líneas-K



## Mapas RBS

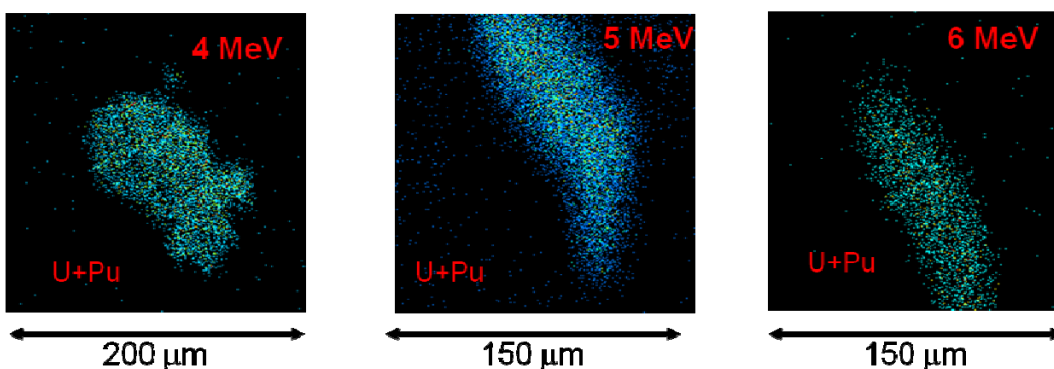


Figura 7.21: Mapas de concentración del U y el Pu.

Como ha podido verse, las condiciones experimentales más adecuadas para estudiar partículas calientes mediante PIXE dependen principalmente del tamaño de las partículas. Para obtener el cociente elemental Pu/U en micropartículas ( $<200\mu\text{m}$ ) pueden usarse tanto las líneas L como las K, como se ha demostrado para el caso de la partícula A1. Sin embargo, cuando las partículas son de mayor tamaño ( $>200\mu\text{m}$ ), la autoabsorción de los rayos X L es un gran problema y se hace imprescindible el uso de las líneas K. Para partículas de tamaños milimétricos, es necesario el uso de protones de alta energía, si no el rango de los iones no es suficiente para explorar las muestras completamente en profundidad. Además, si se quiere obtener información de perfiles de concentración en profundidad en estas muestras del orden de milímetros, es preciso utilizar más de una energía de análisis. Por todo esto, puede concluirse que para elegir correctamente las características de un experimento de caracterización de partículas calientes, estudios previos como el aquí presentado son de una gran utilidad.

## 7.6- BIBLIOGRAFÍA

- [1] BETTI M., ERIKSSON M., JERNSTROM J., TAMBORINI G., (2008) *Environmental radioactive particles: a new challenge for modern analytical instrumental techniques in support of radioecology*. Radioactivity in the Environment, 11, 355–370.
- [2] ERIKSSON M., OSAN J., JERNSTROM J., WEGRZYNCK D., SIMON R., CHINEACANO E., MARKOWICZ S., BAMFORD A., TAMBORINI G., TOROK S., FALKENBERG G., ALSECZ A., DAHLGAARD H., WOBRAUSCHECK P., STRELI C., ZOEGER N., BETTI M., (2005) *Source term identification of environmental radioactive Pu/U particles by their characterization with non-destructive spectrochemical analytical techniques*, SPECTROCHIM ACTA B 60, 455–469.
- [3] PÖLLÄNEN R., KETTERER M.E., LEHTO S., HOKKANEN M., IKÄHEIMONEN T.K., SIISKONEN T., MORING M., RUBIO MONTERO M.P., MARTIN SANCHEZ A., (2006) *Multi-technique characterization of a nuclear bomb particle from the Palomares accident*, J ENVIRON RADIOACTIV 90 15–28.
- [4] RANEBO Y., ERIKSSON M., TAMBORINI G., NIAGOLOVA N., BILDSTEIN O., BETTI M., (2007) *The use of SIMS and SEM for the characterization of individual particles with a matrix originating from a nuclear weapon*, MICROSC MICROANAL 13 179–190.
- [5] MORING M., IKÄHEIMONEN T.K., POLLÄNEN R., KLEMOLA S., JUHANOJA J., ERIKSSON M., (2001) *Uranium and plutonium containing particles in a sea sediment sample from Thule, Greenland*, J RADIOANAL NUCL CH. 248, 623–627.
- [6] LIND O.C., SALBU B., JANSSENS K., PROOST K., DAHLGAARD H., (2005) *Characterization of uranium and plutonium containing particles originating from the nuclear weapons accident in Thule, Greenland, 1968*, J ENVIRON RADIOACTIV 81, 21–32.
- [7] JIMÉNEZ-RAMOS M.C., GARCÍA-TENORIO R., VIOQUE I., MANJÓN G., GARCÍA-LEÓN M., (2006) *Presence of plutonium contamination in soils from Palomares (Spain)*, ENVIRON POLLUT 142 , 487–492.
- [8] LIND O.C., SALBU B., JANSSENS K., PROOST K., GARCÍA-LEÓN M., GARCÍA-TENORIO R., (2007) *Characterization of U/Pu particles originating from the nuclear weapon accidents at Palomares, Spain 1966 and Thule, Greenland, 1968*, SCI TOTAL ENVIRON. 376 294–305.
- [9] JIMÉNEZ-RAMOS M.C., BARROS H., GARCÍA-TENORIO R., G. LEÓN M., VIOQUE I., MANJÓN G., (2007) *On the presence of enriched amounts of  $^{235}\text{U}$  in hot particles from the terrestrial area affected by the Palomares accident*, ENVIRON POLLUT 145, 391–394.

- [10] ARAGÓN A., ESPINOSA A., DE LA CRUZ B., FERNÁNDEZ J.A., (2008) *Characterization of radioactive particles from the Palomares accident*, J ENVIRON RADIOACTIV 99, 1061–1067.
- [11] ERIKSSON M., LINDAHL P., ROOS P., DAHLGAARD H., HOLM E., (2008) *U, Pu, and Am nuclear signatures of the Thule hydrogen bomb debris*, ENVIRON SCI TECHNOL. 42 4717–4722.
- [12] JERNSTROM J., OSAN J., TAMBORINI G., TORÖK S., SIMON R., FALKENBERG G., ALSECZ A., BETTI M., (2004) *Non-destructive characterization of low radioactive particles from Iris Sea sediment by micro X-ray synchrotron radiation techniques: micro X-ray fluorescence ( $\mu$ -XRF) and micro X-ray absorption near edge structure ( $\mu$ -XANES) spectroscopy*, J ANAL ATOM SPECTROM. 19, 1428–1433.
- [13] JERNSTROM J., ERIKSSON M., SIMON R., TAMBORINI G., BILDTEIN O., MARQUEZ R. C., KEHL S. R., HAMILTON T.F., RANEBO Y., BETTI M., (2006) *Characterization and source term assessments of radioactive particles from Marshlands islands using nondestructive analytical techniques*, SPECTROCHIM ACTA B 61, 971–979.
- [14] LIND O.C., SALBU B., SKIPPERUD L., JANSSENS K., JAROSZEWICZ J., DE NOLF W., (2009) *Solid state speciation and potential bioavailability of depleted uranium particles from Kosovo and Kuwait*, J ENVIRON RADIOACTIV 100, 301–307.
- [15] KANNGIEßER B., MALZER W., REICHE I., (2003) *A new 3D micro X-ray fluorescence analysis set-up — first archaeometric applications*, NUCL INSTRUM METH B 211, 259–264.
- [16] GARCÍA-LÓPEZ J., JIMÉNEZ-RAMOS M.C., GARCÍA-LEÓN M., GARCÍA-TENORIO R., (2007) *Characterisation of hot particles remaining in soils from Palomares (Spain) using a nuclear microprobe*, NUCL INSTRUM METH B 260, 343–348.
- [17] SIMON R., BUTH G., HAGELSTEIN M., (2003) *The X-ray-fluorescence facility at ANKA, Karlsruhe: minimum detection limits and micro probe capabilities*, NUCL INSTRUM METH B 199, 554–558.
- [18] NAZMOV V., REZNIKOVA E., BOERNER M., MOHR J., SAILE V., SNIGIREV A., SNIGIREVA I., DIMICHIEL M., DRAKOPOULOS M., SIMON R., GRIGORIEV M., (2004) *Refractive lenses fabricated by deep SR lithography and LIGA technology for X-ray energies from 1 keV to 1 MeV*, Synchrotron Radiation Instrumentation: 8th International Conference, AIP Conference Proceedings, Melville. 752–755.
- [19] ARAGÓN A., ESPINOSA A., DE LA CRUZ B., FERNÁNDEZ J.A., (2008) *Characterization of radioactive particles from the Palomares accident*, J ENVIRON RADIOACTIV. 99 1061–1067.
- [20] <http://pixe.physics.uoguelph.ca/gupix>



[21] ORLIC I., ZHOU S., SANCHEZ J.L., WATT F. , TANG S.M., (1999) NUCL INSTRUM METH B 150, 83.

[22] KRAUSE M.O. (1979) J PHYS CHEM Vol. 8, N° 2, 307.

[23] ORTEGA FELIU I. (2008) *Técnicas IBA aplicadas al estudio del Patrimonio Histórico y Cultural*. Tesis Doctoral.

## Capítulo 8:

# DETERMINACIÓN DE COCIENTES ISOTÓPICOS EN PARTÍCULAS CALIENTES

---

### 8.1- DETERMINACIÓN DE $^{239}\text{Pu}$ , $^{240}\text{Pu}$ , Y $^{241}\text{Am}$ EN PARTÍCULAS CALIENTES POR ESPECTROMETRÍA GAMMA.

En este capítulo se presenta un método no destructivo, basado en la aplicación de la técnica de espectrometría gamma de alta resolución con detectores de Germanio de baja energía (LEGe), para la determinación precisa de las actividades de  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$  y  $^{241}\text{Am}$  en partículas calientes.

Los principales isótopos de plutonio son:  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$  y  $^{241}\text{Pu}$ ; los tres primeros son emisores alfa y usualmente se determinan mediante espectrometría alfa, que es una técnica con alta resolución y de bajo fondo. Ahora bien, como ya se ha visto, mediante esta técnica se suelen obtener las contribuciones del  $^{239}\text{Pu}$  y  $^{240}\text{Pu}$  juntas, ya que sus emisiones están muy próximas en energía. Esto hace que la espectrometría alfa normalmente no aporte una información esencial en el estudio de muestras contaminadas con plutonio, que es el cociente  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ , a partir del cual puede conocerse con precisión el origen del plutonio presente en las mismas. Este cociente isotópico varía desde 0.03-0.06 para el plutonio de grado-bomba, hasta más de 0.4 para el plutonio de grado-reactor (tras cierto grado de quemado en el reactor) [1]. Tradicionalmente para obtener el cociente  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  se ha recurrido a técnicas de espectrometría de masas, debido a los bajos límites de detección que estas técnicas presentan (aproximadamente fg,  $\mu\text{Bq}$ , de  $^{239}\text{Pu}$  y  $^{240}\text{Pu}$ ), aunque ello presenta un inconveniente y es la necesidad de realizar un procedimiento radioquímico que implica la destrucción de las partículas. También hay trabajos en los que se utilizan técnicas no destructivas para determinar el cociente isotópico  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ . Un ejemplo de éstas últimas lo constituye el uso de los rayos X emitidos en los procesos de conversión interna que siguen las desintegraciones alfa de los isótopos de Pu. Sin embargo este método, presenta otras dificultades como la deconvolución de los picos para obtener las señales procedentes de cada isótopo, además de requerir alguna otra técnica complementaria como la espectrometría alfa [2].

En este trabajo, se muestra un método no destructivo para la determinación de las actividades de  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$  y  $^{241}\text{Am}$  en partículas calientes mediante espectrometría gamma de alta resolución. En este caso, las emisiones gamma de los isótopos de plutonio con las que se han trabajado son de muy baja intensidad, en concreto, para el  $^{240}\text{Pu}$  se ha utilizado el pico de 45.2 keV y para el  $^{239}\text{Pu}$  el pico de 51.6 keV, en el caso del  $^{241}\text{Am}$  se ha usado el pico de mayor intensidad, 59.54 keV. El detector empleado ha sido un detector planar de germanio de baja energía y alta eficiencia. Se ha realizado una aproximación semi-empírica para obtener la curva de eficiencia, y las correcciones por autoabsorción se han llevado a cabo para cada partícula, usando las diferentes emisiones del  $^{241}\text{Am}$  (26.34 keV, 33.19 keV, 59.54 keV y 102.98 keV).

Este método se ha aplicado a la caracterización de partículas asiladas de suelos contaminados procedentes de Palomares (España) y de Semipalatinsk Test Site (Kazakhstan). Para validar este procedimiento de medida se ha realizado una comparación entre los resultados obtenidos con esta técnica para tres de las partículas analizadas y los obtenidos utilizando un método destructivo.

## 8.1.1 SECCION EXPERIMENTAL

### 8.1.1.1 Muestras

Se han medido un total de 11 partículas calientes. De éstas, ocho partículas provenían de Palomares y tres de Semipalatinsk.

De las muestras de Palomares, seis son partículas milimétricas, de actividades muy altas (hasta 36000Bq), aportadas por el CIEMAT. Dos de ellas son restos de la bomba número 2 (Z2PR1 y Z2PR2) y el resto proceden de la otra bomba que explotó, la número 3 (Z3PR1, Z3PR2, Z3PR3 y Z3PR4). Las dos que faltan para llegar a las ocho partículas de Palomares son A1 y A3, estudiadas en el capítulo 6 mediante técnicas IBA. Éstas últimas son muy pequeñas y de actividades mil veces menores, lo que supone un reto desde el punto de vista del límite de detección de la técnica.

Por otro lado, en una campaña llevada a cabo en Semipalatinsk Nuclear Test Site en 2001, se recogieron muestras de suelo de las que posteriormente se aislaron las otras tres partículas calientes estudiadas en este trabajo (HK30C, Tk13a y Tk14)<sup>1</sup>. En esta área situada en el noreste de Kazakhstan se realizaron muchas de las pruebas nucleares de la antigua Unión Soviética desde 1949 hasta 1989. Estas muestras se recogieron alrededor del cráter realizado durante la operación de excavación denominada Tel'kem 2 en 1968 [3]. En estos experimentos se intentaba valorar el uso de explosivos nucleares para fines de ingeniería civil, y se utilizaron con tales fines tres bombas nucleares de plutonio de baja potencia, produciéndose un cráter de ~ 142 m de largo x 64 m de ancho. Estudios previos ya habían mostrado que parte de la

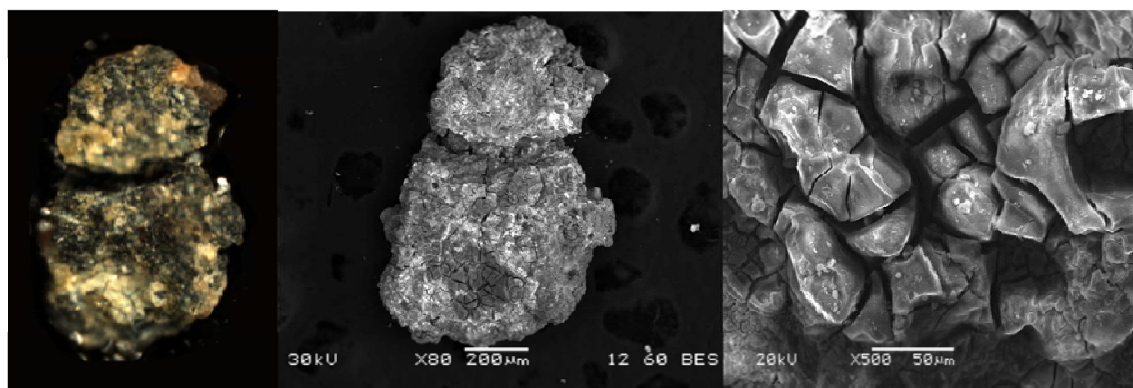
---

<sup>1</sup> Estas muestras han sido aportadas para esta investigación por el grupo del Dr. Luis León Vintró, del University College de Dublín.

contaminación en los alrededores de este cráter estaba en forma de partículas heterogéneas de más de 1 mm, con una apariencia vítrea que adquieren típicamente los materiales fusionados debido a las altas temperaturas. Aunque estas partículas son de tamaños casi milimétricos, la concentración de actividad es similar a la de las partículas más pequeñas de Palomares, es decir, la concentración elemental de Pu es muy inferior a la de Palomares, por eso no se han podido caracterizar mediante PIXE, ya que la concentración de Pu y U están por debajo del límite de detección de esta técnica. En este caso, poder encontrar un método no destructivo para obtener información de estas muestras es especialmente interesante.

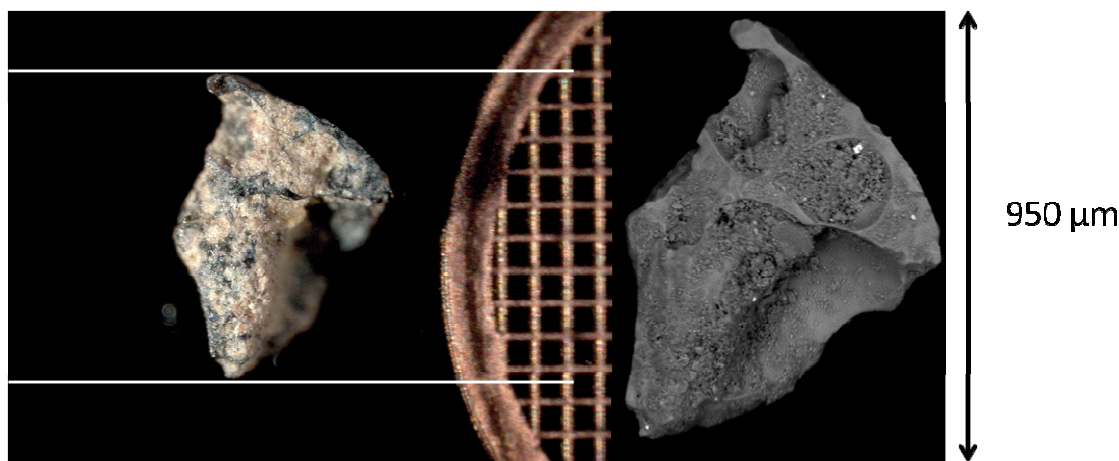
Tanto los suelos de Palomares como los de Tel'kem 2 se secaron a temperatura ambiente antes de proceder con la búsqueda de las partículas calientes. Para aislar las partículas se utilizó la señal del fotón de 59.54 keV del  $^{241}\text{Am}$  siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 4 de esta memoria.

A continuación se recogen fotografías de algunas de las muestras. A1 y A3 ya se conocen (Figuras 5.12 y 6.4), así que no se vuelven a mostrar. Como ejemplo, de las otras muestras de Palomares se presentan imágenes de microscopía óptica y electrónica de la partícula Z3PR1 (Figura 8.1). Del grupo de muestras de Tel'kem se aportan imágenes de la partícula TK30C (Figura 8.2).



**Figura 8.1:** Fotos de la partícula Z3PR1. Izquierda imagen óptica. Centro: Imagen de electrones retrodispersados. Derecha: Detalle de la morfología obtenido con electrones secundarios.

Como puede verse en Z3PR1, estas partículas son de tamaños milimétricos (ésta es la menor de este grupo) y la estructura es granular. En la imagen óptica puede apreciarse el color verde-amarillento típico de los óxidos de uranio y plutonio.



**Figura 8.2:** Fotos de la partícula HK30C. Izquierda imagen óptica. retrodispersados. Derecha: Imagen obtenida con electrones secundarios. El tamaño del motivo de la rejilla es 100  $\mu\text{m}$ .

El color verde-amarillento en las partículas de Tel'kem se repite pero el aspecto morfológico de estas partículas es diferente. HK30C es la mayor de las tres muestras de este escenario, los tamaños oscilan entre 500-800  $\mu\text{m}$  en la dimensión más larga de las partículas.

#### 8.1.1.2 Sistema de detección y método de medida

Para el análisis de líneas gamma de baja energía se ha utilizado un detector de germanio distinto al descrito en el capítulo 4. Todas las muestras han sido analizadas con un detector planar de germanio de baja energía tipo-n (Low Energy Germanium, LEGe), que tiene una ventana de berilio de 0.5 mm, modelo GL1015R de CANBERRA. El cristal de germanio es de 15 mm de grosor y tiene un área activa de 1000 mm<sup>2</sup>.

Aunque para una misma geometría muestra-detector la eficiencia del detector REGe es mayor que la del LEGe (dado que el ángulo sólido subtendido es mayor para el primero por ser su área más del doble que la del segundo), su resolución es mucho peor, y es fundamental tener una excelente resolución en estas medidas para separar las emisiones de interés de las interferencias. Por eso se optó por éste último para este estudio. La razón por la que la resolución del detector LEGe es mejor es doble. Por un lado, la contribución a la resolución de la recolección de carga depende del volumen del detector y del campo eléctrico aplicado (que está optimizado para los dos casos); cuanto mayor es el volumen menos eficiente es la recolección, por lo que para el REGe esta contribución a la resolución es mayor. Por otro lado, el ruido electrónico también introduce un término a sumar en el aumento de la resolución, y en este caso el LEGe tiene un ruido electrónico menor porque la electrónica asociada es digital y más moderna. Para considerar todos los parámetros que influyen en la resolución habría que hablar de la creación de carga, el factor estadístico, que en este caso es igual en los dos casos, ya que los cristales son del mismo material, tienen la misma capa muerta y la misma ventana de Be.

El preamplificador del detector se conectó a un módulo electrónico compuesto por un procesador digital de señales (Inspector DSP de CANBERRA). Buscando los valores óptimos de la electrónica se alcanzó una resolución (FWHM) de 398 eV a 5.9 keV ( $^{55}\text{Fe}$ ) y de 535 eV a 122 keV ( $^{57}\text{Co}$ ). El detector se ha rodeado de un blindaje de 10 cm de plomo de baja actividad ( $\sim 60$  Bq kg<sup>-1</sup> de  $^{210}\text{Pb}$ ) [4].

En la Tabla 8.1 se encuentran las energías e intensidades de todos los isótopos de interés en este trabajo.

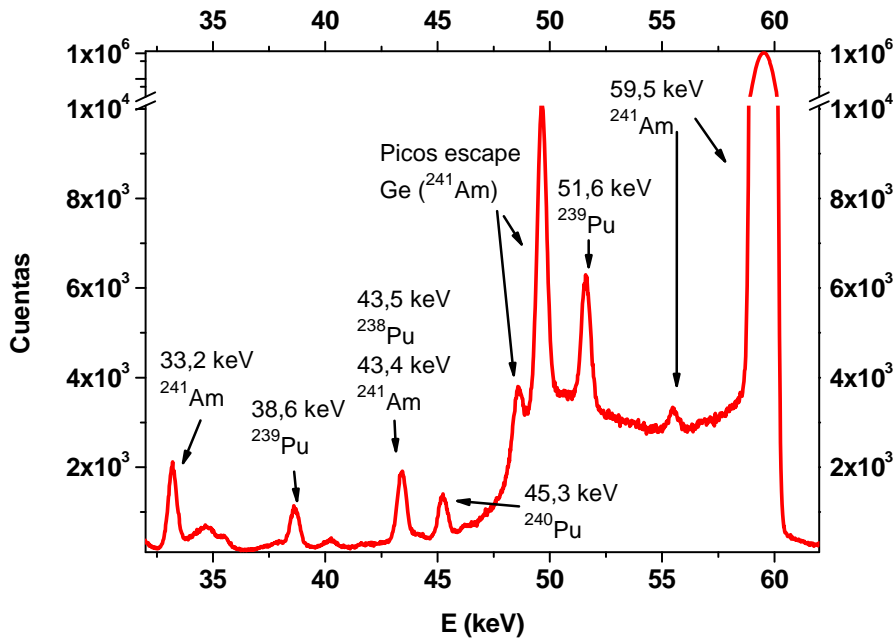
Isotope	E (keV)	I (%)
<b>Am-241</b>	13.761*	1.07 (11)
	13.946	9.6 (10)
	26.3448 (2)	2.40 (2)
	33.1964 (3)	0.126 (3)
	43.423 (10)	0.073 (8)
	59.5412 (2)	35.9 (4)
	102.98 (2)	0.0195 (4)
<b>Pu-239</b>	51.624 (1)	0.0271 (5)
<b>Pu-240</b>	45.242 (3)	0.0450 (8)
<b>Eu-152</b>	121.7817 (3)	28.58 (6)

\*WWW Table of Radioactive Isotopes

**Tabla 8.1: Lista de las emisiones e incertidumbres de los isótopos estudiados en este trabajo [5].**

Como se ha mencionado anteriormente, la resolución del detector es fundamental en este estudio porque se necesita separar emisiones gamma muy próximas en el espectro. En concreto, hay que separar la emisión de 51.62 keV del  $^{239}\text{Pu}$  de los picos de escape del Ge (48.6 keV y 49.7 keV) y del pico de retrodispersión del  $^{241}\text{Am}$  (48.3 keV), y hay que discriminar la emisión de 45.24 keV del  $^{240}\text{Pu}$  de la emisión de fondo del  $^{210}\text{Pb}$  a 46.5 keV, así como de las emisiones gamma del  $^{241}\text{Am}$  y del  $^{238}\text{Pu}$  de 43.4 keV y 43.5 keV respectivamente. En la Figura 8.3 se muestra un espectro de la partícula Z2PR1 donde se han etiquetado los picos principales. Esta medida corresponde a un tiempo de adquisición de 1000s.

El detector se calibró en energía y resolución con una fuente puntual certificada de  $^{241}\text{Am}$  de  $0.98 \pm 0.01$  kBq suministrada por el instituto de metrología alemán Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB).



**Figura 8.3:** Espectro experimental de una partícula caliente de Palomares mostrando los picos de interés y sus principales interferencias.

Otro asunto de importancia en esta investigación ha sido encontrar la curva de eficiencia característica de este detector, por dos motivos. Por un lado para poder corregir los cocientes directamente medidos de las áreas de los picos y ser lo más precisos posibles en la valoración de las razones isotópicas. Y por otro lado, conocer las actividades de plutonio y americio de las muestras.

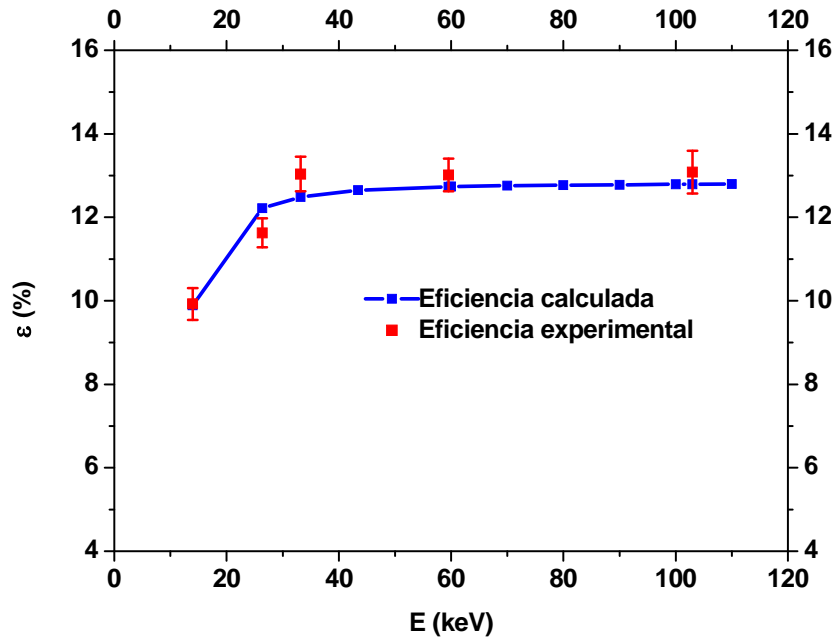
Para obtener la curva de eficiencia se ha partido de la expresión analítica siguiente [6]:

$$\varepsilon_E = \varepsilon^0 \exp(-\mu_{E,Be}\delta(Be)) \exp(-\mu_{E,Ge}\delta(Ge)) \quad (1)$$

donde,  $\varepsilon^0$  es el factor geométrico o eficiencia ideal (sin absorción), y los dos términos exponenciales corresponden a la atenuación producida en la ventana de Berilio y en la capa muerta del detector;  $\mu_{E,Be}$  y  $\mu_{E,Ge}$  son los coeficientes de absorción másica ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) y  $\delta(Be)$  y  $\delta(Ge)$  son los espesores de la ventana de berilio y la capa muerta del detector respectivamente. El valor del espesor de la ventana de berilio es conocida, ya que aparece en las especificaciones técnicas del detector, por lo que sólo quedan dos parámetros ( $\delta(Ge)$  y  $\varepsilon^0$ ) por determinar para obtener la ecuación de la curva de eficiencia.

Para obtener los valores de estos dos parámetros se han empleado dos eficiencias determinadas experimentalmente con un fuente puntual de  $^{241}\text{Am}$  (por lo que no hay efectos de autoabsorción). Concretamente, las emisiones utilizadas han sido las de los rayos X de  $(13.76 + 13.95)$  keV y la emisión gamma de 26.34 keV. La curva de eficiencia resultante se muestra en la Figura 8.4. Puede observarse que la coincidencia entre la curva calculada y los datos experimentales obtenidos para la fuente puntual de  $^{241}\text{Am}$  es muy buena. Es importante recordar que las muestras analizadas pueden considerarse puntuales, para justificar el uso de la curva

anterior en el cálculo de actividad de los isótopos de plutonio y americio de las partículas calientes. Además, las incertidumbres consideradas para las eficiencias calculadas son las mismas que las estadísticas obtenidas para las eficiencias experimentales.



**Figura 8.4:** Curva de eficiencia semiempírica (línea continua) y eficiencias experimentales medidas con una fuente puntual de  $^{241}\text{Am}$  (puntos con barras de error,  $1\sigma$ ).

En este trabajo todos los espectros se han analizado con el programa GENIE 2000 (Canberra Industries Inc., U.S.). En algunos casos se ha podido realizar un ajuste con búsqueda automática de picos (como en el caso de la Figura 8.3), en otros casos, ha sido necesario utilizar un algoritmo interactivo no lineal de ajuste, ya que estos espectros son muy complejos y los picos en algunas ocasiones presentaban muy baja estadística, y era preciso determinar de una manera precisa las áreas de los picos.

En la Figura 8.5 puede verse un espectro de una partícula de Tel'kem, que es mucho menos activa que Z2PR1 y en la que el ajuste de algunos picos fue manual. En este caso el tiempo de adquisición fue de 520000s. Un ejemplo del ajuste interactivo del pico del  $^{240}\text{Pu}$  se muestra en la Figura 8.6.



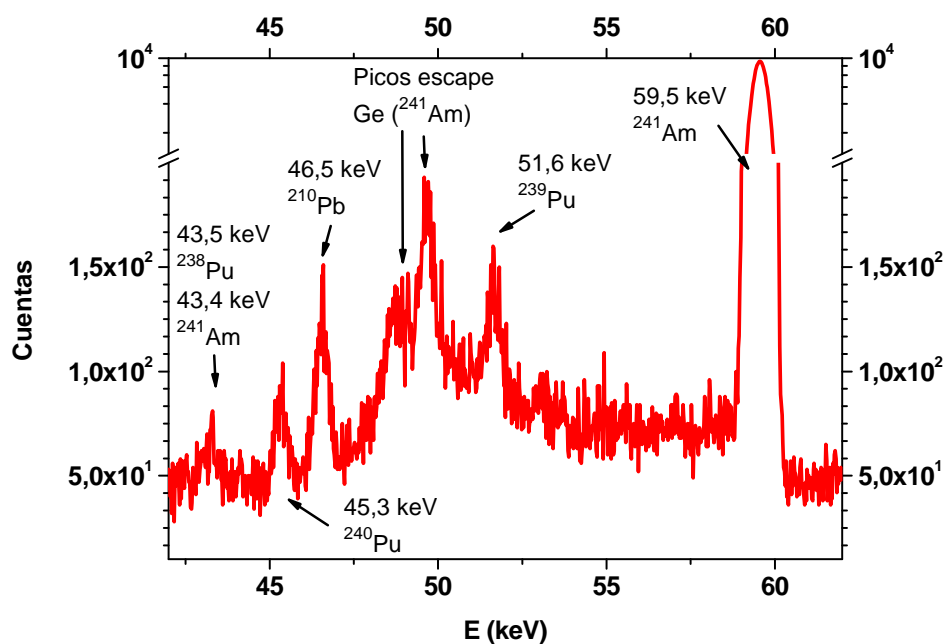


Figura 8.5: Espectro experimental de una partícula caliente Tel'kem mostrando los picos de interés y sus principales interferencias.

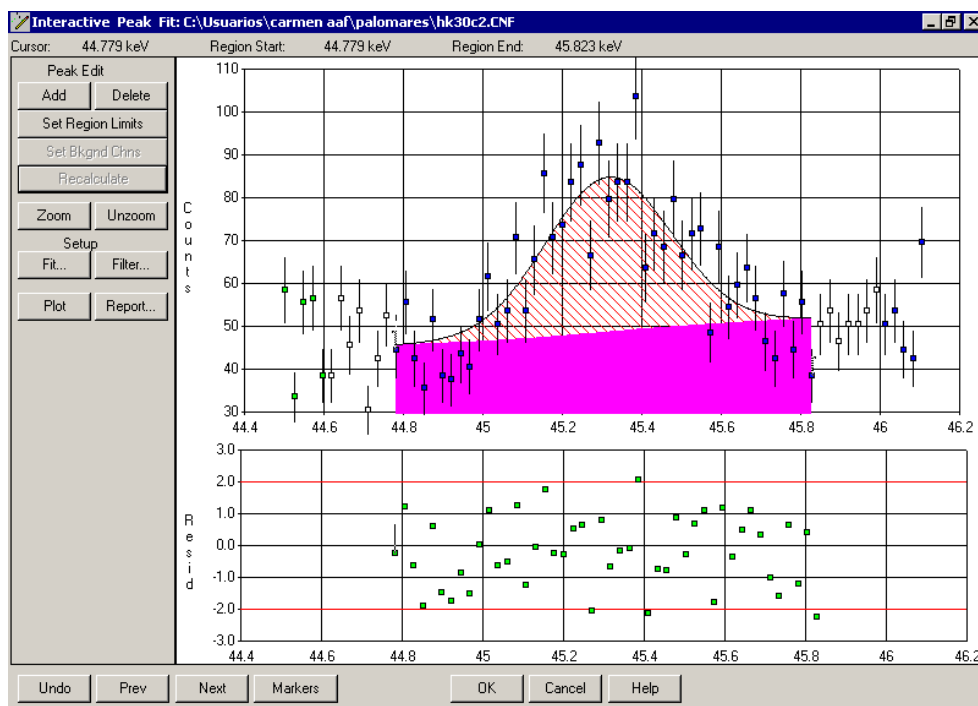


Figura 8.6: Ajuste manual del pico del  $^{240}\text{Pu}$  de la partícula HK30C.

Para realizar determinaciones correctas de las actividades y cocientes isotópicos de las muestras es necesaria la determinación de un factor de corrección de atenuación. A diferencia de lo que ocurre con las líneas L del U y el Pu, cuyas líneas principales están separadas tan solo 0.68 keV, las emisiones del  $^{239}\text{Pu}$  y  $^{240}\text{Pu}$  están separadas 6.5 keV, por lo que en este caso los efectos debidos a la distinta autoabsorción para los fotones de estos dos isótopos puede ser significativa. Este factor de corrección es dependiente de la energía y distinto para cada partícula

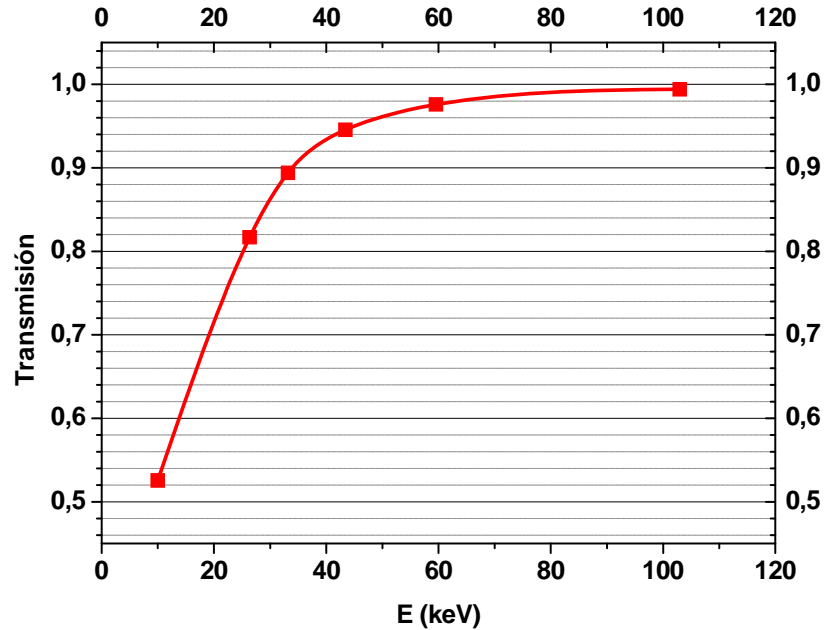
analizada, y se ha obtenido en cada caso a través de las emisiones gamma del  $^{241}\text{Am}$ . El procedimiento general seguido es el siguiente: se escogía como referencia en el espectro la emisión del  $^{241}\text{Am}$  de 102.98 keV (lo que implica asumir que esa emisión no está afectada por la autoabsorción), el resto de las emisiones del  $^{241}\text{Am}$  (26.34, 33.19 y 59.54 keV) se han usado para calcular el valor del factor de corrección de atenuación a esas energías siguiendo la ecuación:

$$f(E) = (N_E / \varepsilon_E I_E) / (N_{\text{ref}} / \varepsilon_{\text{ref}} I_{\text{ref}}) \quad (2)$$

donde  $N_E$  y  $N_{\text{ref}}$  son las cuentas netas de los picos para la emisión del  $^{241}\text{Am}$  de energía  $E$  y la de la emisión de referencia respectivamente,  $I_E$  y  $I_{\text{ref}}$  sus intensidades de emisión, y  $\varepsilon_E$  y  $\varepsilon_{\text{ref}}$  sus eficiencias calculadas mediante la ecuación (1).

Las grandes diferencias entre los tres conjuntos de muestras estudiadas (Palomares micrométricas y milimétricas, y Tel'kem) hace que sea necesario dar detalles de la aplicación de este método en cada caso.

En las partículas A1, A3 la actividad de  $^{241}\text{Am}$  no es lo suficientemente alta como para poder detectar la emisión de 102.98 keV. La composición y tamaño de A1 y A3 son conocidos, por lo que se puede calcular la transmisión de la emisión de 59.54 keV en esas matrices y se ha comprobado que en estos casos la transmisión de los fotones de esta energía es ya muy próxima al 100% (~98%, Figura 8.7), por lo que la corrección por autoabsorción se hace de la misma manera que la descrita anteriormente pero tomando como emisión de referencia la de 59,54 keV.



**Figura 8.7:** Transmisión vs energía para A1. Para la simulación se han tomado la composición y el tamaño medidos mediante PIXE+RBS y microscopía electrónica respectivamente (Capítulo 6).

En las partículas de Tel'kem sólo se ha podido cuantificar el pico de 102.98 keV en una muestra (Tk14). En este caso se ha comprobado que ya no hay absorción para los fotones de 59.54 keV, pues tomando con referencia el pico de 102.98 keV se ha obtenido un valor de 1 para  $f(59.54 \text{ keV})$ , lo que indica que ya no hay atenuación entre estas dos emisiones. Esto es porque a pesar de tener un tamaño de 0.5-0.8 mm la densidad de estas partículas es mucho menor, su Z medio es más bajo. De hecho tienen actividades de Pu similares a A1 y A3 pero en volúmenes casi veces mayores. Por lo que en este caso también se toma como referencia la emisión de 59.54 keV.

Por último, indicar que en el caso de las partículas milimétricas de Palomares, el factor de corrección de atenuación entre las emisiones de 102.98 y 59.54 keV ( $f(59.54 \text{ keV})$ ) da  $\sim 1$  para todas las partículas menos para Z2PR1 y Z2PR2, que son las de mayor tamaño y actividad. Estos casos entre las dos emisiones comentadas el factor de atenuación  $f(59.54 \text{ keV})$  es de 0.85, por lo que en estos casos, la emisión elegida de referencia (102.98 keV) podría estar afectada por la autoabsorción.

Para cada partícula se ha calculado el valor de  $f(E)$  para distintas emisiones del  $^{241}\text{Am}$ , estos datos se han ajustado linealmente obteniendo una recta para  $f(E)$ , que cubre el rango de energías de las emisiones del  $^{240}\text{Pu}$  y del  $^{239}\text{Pu}$ . Este tipo de ajuste está justificado en este caso por el hecho de que  $\mu\rho \ll 1$ , y por lo tanto puede asumirse que el factor de corrección de atenuación es proporcional al coeficiente de absorción [7]. Los factores de corrección de atenuación obtenidos, así como sus incertidumbres, para las emisiones gamma del  $^{240}\text{Pu}$  y del  $^{239}\text{Pu}$  se han utilizado en el cálculo de las respectivas actividades en cada una de las partículas. En la Tabla 8.2 aparecen recogidos los valores de este factor para el  $^{240}\text{Pu}$  y el  $^{239}\text{Pu}$  en cada una de las once muestras.

Muestra	f(E)		f(45.2)/ f(51.6)
	$^{240}\text{Pu}$ (45.2 keV)	$^{239}\text{Pu}$ (51,6 keV)	
A1	0.91±0.05	0.95±0.06	0.96±0.11
A3	0.90±0.05	0.94±0.06	0.95±0.11
HK30c	0.93±0.06	0.96±0.06	0.97±0.12
Tk13a	0.93±0.06	0.96±0.06	0.97±0.12
Tk14	0.93±0.05	0.96±0.06	0.97±0.11
Z2PR1	0.58±0.03	0.83±0.04	0.83±0.10
Z2PR2	0.58±0.04	0.70±0.04	0.82±0.10
Z3PR1	0.89±0.06	0.70±0.07	0.95±0.13
Z3PR2	0.78±0.04	0.87±0.05	0.89±0.09
Z3PR3	0.81±0.06	0.90±0.07	0.90±0.14
Z3PR4	0.82±0.06	0.91±0.07	0.91±0.13

**Tabla 8.2:** Factores de corrección de atenuación para las emisiones del  $^{240}\text{Pu}$  y del  $^{239}\text{Pu}$  para cada una de las partículas calientes analizadas.

En el caso de las partículas de Tel'kem 2 (Semipalatinsk) ha sido necesario realizar otra corrección. Estas partículas contienen elementos de fisión, ya que se originaron durante la realización de pruebas nucleares. En concreto estas muestras tienen pequeñas cantidades de  $^{152}\text{Sm}$  (descendiente del  $^{152}\text{Eu}$ , que es un típico producto de fisión), y la emisión  $K_{\beta}$  de este isótopo interfiere con la emisión gamma del  $^{240}\text{Pu}$  de 45.24 keV. La actividad de  $^{152}\text{Eu}$  presente en la muestra puede medirse con facilidad a través de su emisión gamma de 121.78 keV, y a partir de este dato puede obtenerse la contribución de rayos X  $K_{\beta}$  del  $^{152}\text{Sm}$  al pico de 45.24 keV y restarla al número de cuentas netas del mismo. El número resultante de la operación anterior es el que se utiliza para el cálculo de la actividad de  $^{240}\text{Pu}$ . Con las muestras de Palomares esta corrección no ha sido necesaria, ya que en este caso no hubo ningún proceso de fisión como origen de las partículas calientes; éstas son pedazos de combustible nuclear sin fisiónar.

La Actividad Mínima Detectable (AMD) del método propuesto se ha calculado de acuerdo a la ecuación de Currie [8]. La Figura 8.8 muestra los valores experimentales de AMD para el  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  y  $^{240}\text{Pu}$ , obtenidos a partir de espectros de fondo grabados para distintos periodos de tiempo. Tal y como indica la siguiente gráfica es necesario que las muestras que se quieren estudiar tengan al menos entre 5-10 Bq de  $^{239}\text{Pu}$  y/o  $^{240}\text{Pu}$  para poder determinar con precisión las actividades de estos isótopos sin que el tiempo de adquisición supere los cinco días de medida.

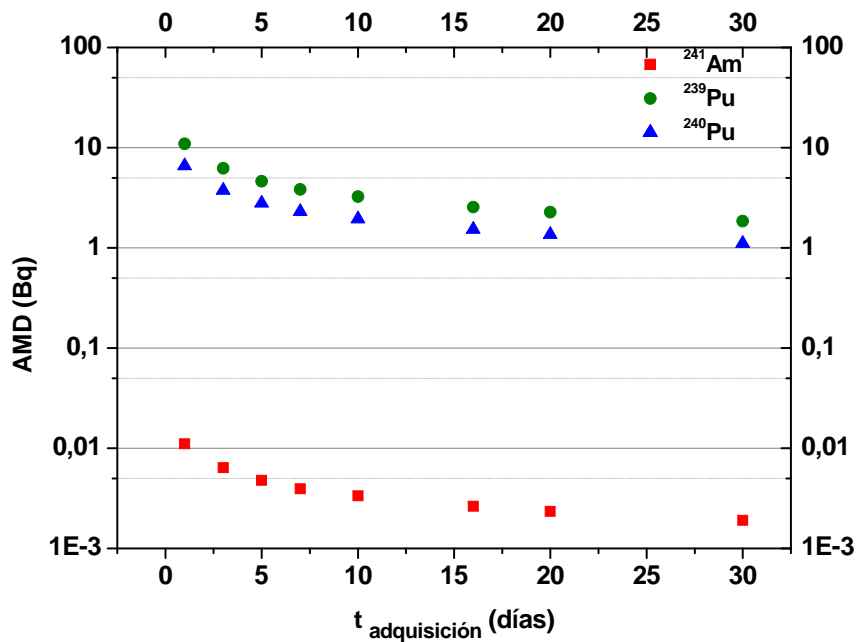


Figura 8.8: Actividad Mínima Detectable para el  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  y  $^{240}\text{Pu}$  calculada a partir de espectros de fondo obtenidos para distintos tiempos de adquisición.

### 8.1.2 RESULTADOS

En la Tabla 8.3 se recogen los resultados obtenidos de actividades y cocientes isotópicos para todas las muestras.

Muestra	$^{239}\text{Pu}$ (Bq)	$^{240}\text{Pu}$ (Bq)	$^{241}\text{Am}$ (Bq)	$^{152}\text{Eu}$ (mBq)	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ (Actividad)	$^{239+240}\text{Pu}/^{241}\text{Am}$ (Actividad)	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ (Átomos)
A1	$38 \pm 4$	$6.9 \pm 0.6$	$10.9 \pm 0.3$	-	$0.18 \pm 0.03$	$4.1 \pm 0.8$	$0.050 \pm 0.009$
A3	$27 \pm 3$	$5.7 \pm 0.9$	$5.2 \pm 0.2$	-	$0.22 \pm 0.05$	$6.3 \pm 1.5$	$0.059 \pm 0.013$
Z2PR1	$24300 \pm 1100$	$5370 \pm 250$	$6160 \pm 190$	-	$0.22 \pm 0.02$	$5.7 \pm 0.4$	$0.060 \pm 0.004$
Z2PR2	$14800 \pm 700$	$2930 \pm 150$	$3480 \pm 110$	-	$0.20 \pm 0.02$	$5.9 \pm 0.5$	$0.055 \pm 0.004$
Z3PR1	$460 \pm 30$	$92 \pm 7$	$131 \pm 4$	-	$0.20 \pm 0.02$	$4.2 \pm 0.5$	$0.055 \pm 0.007$
Z3PR2	$440 \pm 30$	$84 \pm 7$	$111 \pm 3$	-	$0.19 \pm 0.02$	$4.7 \pm 0.6$	$0.052 \pm 0.007$
Z3PR3	$1400 \pm 100$	$284 \pm 23$	$430 \pm 13$	-	$0.20 \pm 0.03$	$4.0 \pm 0.5$	$0.054 \pm 0.007$
Z3PR4	$2210 \pm 160$	$383 \pm 37$	$594 \pm 18$	-	$0.17 \pm 0.03$	$4.5 \pm 0.7$	$0.048 \pm 0.007$
HK30C	$45 \pm 5$	$6.6 \pm 0.7$	$6.1 \pm 0.2$	$34 \pm 3$	$0.15 \pm 0.03$	$8.5 \pm 1.6$	$0.040 \pm 0.007$
Tk14	$156 \pm 11$	$24 \pm 2$	$22.0 \pm 0.7$	$30 \pm 5$	$0.15 \pm 0.03$	$8.2 \pm 1.2$	$0.041 \pm 0.006$
Tk13a	$97 \pm 9$	$18 \pm 2$	$13.9 \pm 0.5$	$42 \pm 5$	$0.18 \pm 0.03$	$8.3 \pm 1.5$	$0.050 \pm 0.009$

**Tabla 8.3: Actividades y cocientes isotópicos (en actividad y en átomos) de  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  en partículas calientes de Palomares y Tel'kem 2 Site (Semipalatinsk).**

El valor medio del cociente atómico  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  en las muestras de Palomares es  $0.054 \pm 0.007$ , coincidente con los valores publicados para este cociente en la literatura. Por ejemplo, Mitchell et al. (1997) [9] midió para este cociente un valor de  $0.056 \pm 0.003$  en suelos y sedimentos de Palomares que contenían partículas calientes, y lo determinó mediante deconvolución de espectros de emisiones alfa. Por otra parte, en trabajos colaterales a los aquí recogidos, realizados por colegas de nuestro grupo de investigación y por mí misma, también se ha realizado deconvolución de espectros con el programa Winalpha [10]. Este procedimiento se aplicó a distintas muestras de Palomares, a muestras contaminadas de suelo, a partículas calientes y una muestra de algas. El cociente isotópico para las dos partículas calientes analizadas mediante Winalpha fue de  $0.06 \pm 0.02$  que es coherente con el encontrado en este estudio para las muestras del mismo escenario. Este resultado también es compatible con los valores medidos para el cociente  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  mediante ICP-MS y AMS en muestras de Palomares. En el primer caso se trataba de una partícula caliente aislada sometida a una digestión

total y en el último se utilizaron suelo de de la zona más contaminada pero con una baja concentración de actividad [11,12]. El trabajo realizado mediante la técnica ICP-MS se presenta en el apartado siguiente de este capítulo.

Es importante destacar que en todos los casos dados como referencias para el valor del cociente  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ , los métodos de medida utilizados implican la destrucción total de la muestra, a diferencia del procedimiento propuesto en este trabajo. Por otra parte, el cociente  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  encontrado se separa ampliamente del valor medio dado de referencia para el fallout en este hemisferio, que es de  $0.18 \pm 0.01$  [13], y es un indicativo evidente del origen de la contaminación de esta zona, identificándolo como Pu de grado-bomba [14].

Respecto al valor del cociente  $^{239+240}\text{Pu}/^{241}\text{Am}$  cabe mencionar que los dos valores encontrados también están en buen acuerdo con los que pueden encontrarse en la literatura [9,15] para partículas analizadas tras someterlas a una procedimiento radioquímico. En el caso de las partículas más grandes, la procedencia de las mismas es conocida, es decir, se sabe con seguridad que unas provienen de la bomba 2 y otras de la bomba 3. Si se miran los resultados del cociente  $^{239+240}\text{Pu}/^{241}\text{Am}$  en actividad, se ve que aunque con las incertidumbres los cocientes no son muy diferentes unos de otros, parece que los valores para las partículas de la bomba 2 están más próximos a 6 y para la bomba 3 el resultado es más cercano a 4. Para A1 y A3 resulta que los cocientes  $^{239+240}\text{Pu}/^{241}\text{Am}$  aunque solapan teniendo en cuenta las incertidumbres (ésta es  $\sim 20\%$  debido a la baja estadística de recuento de los picos de los isótopos de Pu), también son en un caso de 4 y en otro de 6. Únicamente con estos resultados no se puede ir más allá, pero es un estudio con más muestras, si esto se podría confirmar, el cociente  $^{239+240}\text{Pu}/^{241}\text{Am}$  podría servir para determinar si los restos en forma de partícula de Palomares provienen de una bomba o de otra.

En el caso de Z2PR1 y Z2PR2 debido a su gran tamaño no se puede asegurar que las correcciones por autoabsorción sean exactas, puesto que es posible que la emisión tomada como referencia ya esté afectada por este fenómeno. Esto implica que los valores de actividad de los isótopos estudiados hay que tomarlos con cierta precaución. Sin embargo, los cocientes isotópicos calculados no arrastraría este error de la misma manera, ya que al ser medidas relativas lo que importa son las diferencias entre la absorción de los fotones de una energía y de otra, y ese efecto es menor al ser emisiones próximas en energía. Además, la bondad de estos resultados se ha comprobado comparando con los valores de estos cocientes publicados en la literatura. Para las partículas aportadas por el CIEMAT de la bomba 3 (Z3PR1-2-3-4) no hay duda sobre los resultados de actividades absolutas, ya que estos casos como se comentó previamente, el factor de atenuación calculado para la emisión de 59.54 keV ya era 1, es decir, esta emisión ya no estaba afectada por la autoabsorción, por lo que la usado como referencia (102.98 keV) tampoco.

Por otro lado, como A1 y A3 han sido estudiadas mediante  $\mu$ -PIXE y  $\mu$ -RBS, y se ha obtenido una concentración absoluta uniando las contribuciones de estas dos técnicas. Se pueden

realizar los cálculos necesarios para comparar los resultados hallados por las técnicas IBA y este método de espectrometría gamma. Por ejemplo, para A1 con  $\mu$ -PIXE se obtuvo un cociente elemental Pu/U $\sim$ 2 y mediante  $\mu$ -RBS se midió la suma de las concentraciones elementales Pu+U $\sim$ 10%. Con esto se llega a una concentración absoluta de Pu de 6.6%. Si usamos la densidad obtenida mediante SEM+RBS (1.8g/cm<sup>3</sup>) y una estimación del volumen de la partícula ( $\sim 2 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>3</sup>) sacada de las dimensiones medidas en distintas posiciones de la partícula en el microscopio electrónico, se llega al número de átomos de Pu que hay en la partícula ( $\sim 4.2 \cdot 10^{13}$  át Pu). Si de estos átomos se considera que el 6% son de <sup>240</sup>Pu y el resto de <sup>239</sup>Pu (esta relación como se ha mostrado en el párrafo anterior está ampliamente recogida en la literatura) se obtiene una actividad de <sup>240</sup>Pu de  $\sim$ 8 Bq y de <sup>239</sup>Pu de  $\sim$ 37 Bq, totalmente coherentes con los aparecen en la Tabla 8.3. Por otro lado, si se cogen los resultados del LEGe para A1 y se calcula el cociente atómico <sup>239+240</sup>Pu/<sup>241</sup>Am se obtiene un valor de  $\sim$  200, mediante  $\mu$ -PIXE el cociente medio era de  $\sim$  130, hay un factor de 1.5 de diferencia, que es muy buen resultado teniendo en cuenta la dificultad de cuantificar la concentración de Am en estas muestras mediante  $\mu$ -PIXE.

En el caso de las partículas de Tel'kem 2, los resultados obtenidos (también recogidos en la Tabla 8.3) indican que las actividades de <sup>239</sup>Pu, <sup>240</sup>Pu y <sup>241</sup>Am son diferentes para las tres partículas, variando por ejemplo, la de <sup>239</sup>Pu entre 45 Bq y 146 Bq. Sin embargo, los cocientes <sup>240</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu son similares en los tres casos y el valor medio encontrado ( $0.044 \pm 0.006$ ) indica el origen de plutonio como plutonio grado-bomba. Este resultado no era inesperado ya que las pruebas realizadas fueron en todos los casos de bajo rendimiento. De hecho, un valor de  $0.054 \pm 0.003$  ha sido medido en suelos cercanos a Tel'kem 2 mediante deconvolución de espectros alfa por Jiménez-Nápoles et al. (2004) [3]. El cociente medio en actividad <sup>239+240</sup>Pu/<sup>241</sup>Am para las partículas de Tel'kem es de  $8.3 \pm 0.1$ , que es consistente con el publicado por Conway et al. (2008) [16] para partículas calientes aisladas del mismo origen usando espectrometría alfa (valor medio  $8.6 \pm 0.2$ ).

A pesar del buen acuerdo encontrado entre los resultados presentados con este método basado en la espectrometría gamma y los publicados para muestras similares en Semipalatinsk, éstos se han querido validar. Para ello, estas tres partículas se han disuelto siguiendo un procedimiento de digestión total y se han medido mediante AMS. La digestión se ha realizado en horno microondas, el tiempo del proceso completo fue de 65 minutos y la temperatura máxima de 200°. Para disolver las partículas se utilizó una mezcla de HNO<sub>3</sub> (65%) y HF (48%). Tras este ataque ácido las muestras quedaron totalmente disueltas por lo que no fue necesario realizar ningún filtrado. El resto del procedimiento radioquímico es el descrito en el Anexo A y la preparación de los cátodos para la medida de AMS puede verse en el trabajo de Chamizo et al., 2008 [17]. Las medidas de AMS se llevaron a cabo en el acelerador Tandetron de 1 MV del Centro Nacional de Aceleradores y fueron realizadas por Elena Chamizo en el seno de una colaboración científica en la que se han medido otras muestras de partículas calientes y suelos contaminados de Pu. Esta colaboración ha dado lugar a algunas contribuciones [17, 18]. En la

Tabla 8.4 pueden encontrarse los valores obtenidos mediante las dos técnicas, observándose un acuerdo óptimo de los resultados.

Muestra	AMS			GAMMA
	$^{239}\text{Pu}$ (Bq)	$^{240}\text{Pu}$ (Bq)	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ (átomos)	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ (átomos)
<b>HK30C</b>	$45.2 \pm 1.1$	$7.8 \pm 0.3$	$0.047 \pm 0.002$	$0.040 \pm 0.007$
<b>Tk14</b>	$146 \pm 3$	$26.4 \pm 0.5$	$0.049 \pm 0.001$	$0.041 \pm 0.006$
<b>Tk13a</b>	$83 \pm 2$	$16.1 \pm 0.5$	$0.052 \pm 0.002$	$0.050 \pm 0.009$

**Tabla 8.4: Actividades de  $^{239}\text{Pu}$  y  $^{240}\text{Pu}$ , y cociente atómico  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  en tres partículas de Tel'kem 2 Site (Semipalatinsk), determinados mediante espectrometría gamma y AMS.**

Aunque las incertidumbres son menores para AMS el método de medida mediante espectrometría gamma presenta como importante ventaja, el de ser un procedimiento no destructivo.

Todo esto pone de manifiesto la bondad del método no destructivo propuesto.

## 8.2- DETERMINACIÓN DE LOS COCIENTES $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ Y $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ MEDIANTE ICP-MS.

Como se ha mencionado en reiteradas ocasiones a lo largo de este trabajo, las partículas calientes de Palomares están formadas principalmente por Pu y U. La presencia de U en concentraciones tan elevadas hizo que se planteará la caracterización isotópica de este elemento al igual que se ha hecho con el Pu. En este caso, este estudio se ha centrado en medidas del cociente  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  en una partícula caliente aislada y en muestras de suelo de Palomares con distinto grado de contaminación, mediante un sistema de Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (siglas en inglés: ICP-MS). Los valores encontrados en el cociente  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  ponen claramente de manifiesto la presencia de uranio enriquecido en  $^{235}\text{U}$  en los restos de las armas nucleares involucradas en el accidente que tuvo lugar en la localidad Almeriense.

Estos resultados, que proporcionan información adicional sobre la composición de las bombas, no son una sorpresa. En la tesis doctoral de M. Eriksson [19] se presentan datos sobre el enriquecimiento en  $^{235}\text{U}$  de partículas calientes de Thule, donde como se ha dicho con anterioridad ocurrió un accidente similar al de Palomares y donde se han encontrado partículas similares a las de Palomares en tamaño y composición. Sin embargo, los datos experimentales que aquí se muestran son los primeros publicados, que demuestran la presencia de U enriquecido en Palomares [11].



Las medidas de  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  se han realizado convencionalmente en los últimos años con sistemas de ICP-MS dado su bajo límite de detección y su gran rapidez en los análisis. En concreto, en el equipo utilizado la fuente de excitación por plasma está acoplada a un detector de masas cuadrupolar, y con este sistema se pueden determinar a niveles de partes por billón, y en algunos casos partes por trillón, muchos elementos químicos. De hecho equipos similares se han usado frecuentemente en estudios ambientales de elementos traza y de radionúclidos de vida larga [20-23]. Sin embargo, la cuantificación precisa de uranio a niveles de traza (nanogramos), como lo que se espera para las partículas calientes, es una tarea difícil ya que el valor real del cociente  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  en la muestra puede alterarse con facilidad por la presencia de uranio natural presente en los reactivos, los vasos de precipitado o cualquier material usado en el laboratorio [19]. Esto hace necesario tener una mayor precaución que en otros casos para evitar la contaminación cruzada.

## 8.2.1 SECCIÓN EXPERIMENTAL

### 8.2.1.1 Preparación de muestras

Tres han sido las muestras medidas mediante ICP-MS. Dos de ellas correspondían a 0.5 gramos de suelos claramente afectados por el accidente (P5 y P6). Y la tercera fue una partícula caliente aislada (M10).

Todas las muestras fueron sometidas a un ataque ácido con horno microondas. Para las digestiones se utilizó una mezcla de tres partes de  $\text{HNO}_3$  (65%) y una de  $\text{HF}$  (50%). Las muestras de suelo, tras este tratamiento se filtraron para eliminar los restos de silicatos que pudieran quedar en suspensión. La partícula caliente, sin embargo, quedó totalmente disuelta y no fue filtrada. Para comprobar que la disolución era total se midieron varias alícuotas de la disolución mediante espectrometría gamma y se encontró que la distribución de  $^{241}\text{Am}$  era homogénea en todas ellas.

El siguiente paso fue acondicionar las muestras a un medio apropiado para los análisis en el sistema de ICP-MS. Para ello, se redujeron en volumen en una placa calefactora hasta llevarlas a sequedad y se pasaron a un medio de  $\text{HNO}_3$  al 2%. Estos pasos de evaporación y acondicionamiento a  $\text{HNO}_3$  al 2% se repitieron varias veces, para eliminar todos los restos de compuesto de flúor que podrían causar problemas en pasos posteriores del procedimiento, ya que el U y el Pu forman compuestos con este elemento con facilidad.

Para las medidas de espectrometría de masas no hizo falta ninguna radioquímica más. Sin embargo, para obtener los cocientes  $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$  y la actividad  $^{239+240}\text{Pu}$  se separaron alícuotas de las muestras de suelo para medir por espectrometría alfa. Estas alícuotas se sometieron al procedimiento radioquímico con resinas de extracción cromatográfica TEVA, descrito en el Anexo A.

Los pasos descritos en los párrafos anteriores fueron realizados en un laboratorio “limpio” para minimizar los riesgos de contaminación cruzada con el U. Todo el material de laboratorio usado era nuevo y los vasos de precipitado y matraces fueron lavados con ácido antes de ser utilizados. Se prepararon muestras blanco (blanco químico, no contenía ni suelo ni partículas sólo la disolución ácida sometida al mismo procedimiento que las muestras “problema”) que se midieron con objeto de valorar la posible contaminación.

### 8.2.1.2 Equipo y método de medida

El equipo empleado para las medidas fue un sistema cuadrupolar de espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo, en concreto el modelo Thermoelemental X7 Series. El sistema se sintonizó y optimizó para la medida de isótopos de masas altas, es decir, se ajustaron todos los parámetros para conseguir que la sensibilidad del detector utilizado fuera lo más alta posible y constante para masas mayores de 235 uma (Figura 8.9).

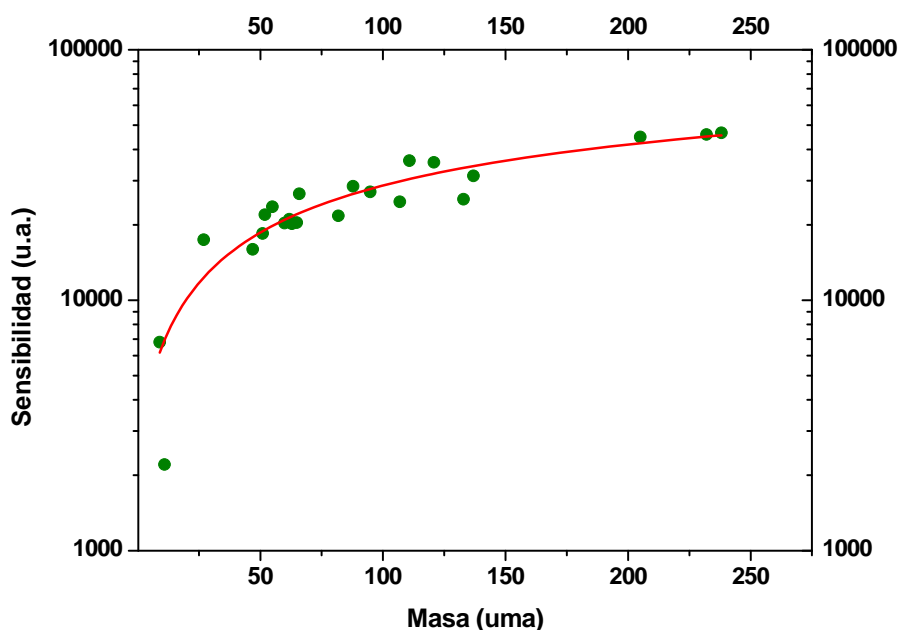
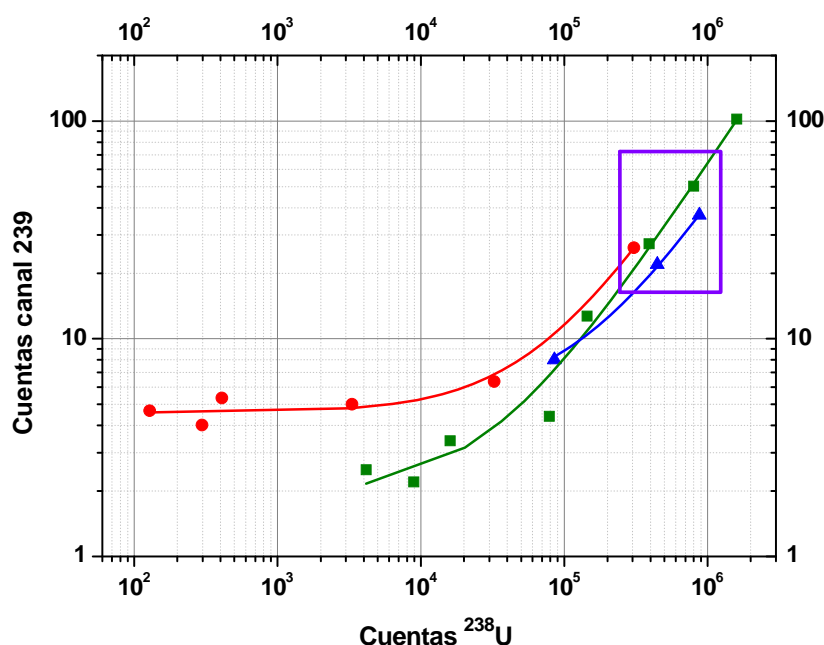


Figura 8.9: Sensibilidad del detector en todo el rango de masas.

Normalmente, cuando se quiere medir un isótopo del que no se tiene medida experimental de la sensibilidad (por carecer de patrón), se interpola entre los valores para isótopos de masas próximas, o se extrapola en el caso de que el isótopo que se quiere medir esté en un extremo de la curva. La curva de sensibilidad se construye con patrones que hay que elegir convenientemente en cada caso. Para medir el  $^{239}\text{Pu}$  y  $^{240}\text{Pu}$  habría pues que extrapolar el ajuste de la curva de la figura anterior que llega hasta la masa 238. Sin embargo, dado que la sensibilidad se hace prácticamente constante para masas altas, es más razonable tomar la

sensibilidad del  $^{238}\text{U}$  para estos isótopos de plutonio (que tiene masa muy próxima y potencial de ionización similar), ya que el ajuste está afectado por las masas bajas y modifican el comportamiento de esta magnitud en el rango de interés. La sensibilidad se determina en cada conjunto de medidas a través de una muestra de calibración de  $^{238}\text{U}$ . Y los cambios en la estabilidad del sistema a lo largo de un conjunto de medidas, se van comprobando mediante la medida de un patrón interno que se mide conjuntamente con las muestras. Por otro lado, para la cuantificación del cociente  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  hay que asegurarse de que el tiempo muerto del detector no está afectando el resultado. Para eso se miden regularmente entre las muestras problema suelos no contaminados. Para estos suelos se obtuvo un valor medio del cociente atómico  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  de  $138 \pm 1$ , que concuerda bastante bien con el valor esperado de  $137.5 \pm 0.5$  para el uranio natural [24].

Otro asunto de vital importancia a la hora de obtener la concentración de los isótopos de plutonio, en concreto el 239, es medir la posible interferencia debida a la presencia de  $^{238}\text{U}$ , ya que este compuesto daría cuentas en el mismo canal que la masa 239. Para cuantificar dicha interferencia se realizó una recta de calibración de  $^{238}\text{U}$ , para hacer esta recta se prepararon disoluciones de  $^{238}\text{U}$  a partir de un patrón de este isótopo de uranio, en un rango tal que la concentración de uranio de nuestras muestras (estimado en medidas previas de sondeo) estuviera contenido en él. El estudio de estas interferencias se llevo varias veces en días distintos, para comprobar si éstas variaban mucho según las condiciones de medida. Los cocientes  $^{238}\text{UH}/^{238}\text{U}$  (en cuentas) que se obtuvieron fueron  $\sim 10^{-4}$  en todos los casos (Figura 8.10). Estas interferencias se sustrajeron de las cuentas medidas en la masa 239 en cada caso.



**Figura 8.10:** Cuentas en el canal 239 vs cuentas en el canal 238 para disoluciones patrón de  $^{238}\text{U}$  de distintas concentraciones. El rectángulo morado indica la zona de correspondiente a las medidas de patrones de  $^{238}\text{U}$  con concentraciones similares a las de las muestras de suelo analizadas.

Debido a las bajas concentraciones de uranio que se pretendían medir en algunas muestras (~ng) se definió un protocolo de medida con objeto de minimizar la contaminación cruzada. Antes de analizar cada muestra de Palomares se limpiaba todo el sistema introduciendo una disolución de  $\text{HNO}_3$  al 2% y tras la limpieza se medía una muestra blanco.

## 8.2.2 RESULTADOS

En este apartado se presentan los resultados de las tres muestras analizadas por ICP-MS. Para presentar los datos se han separado los relativos a los suelos (Tabla 8.5) de los de la partícula caliente aislada (Tabla 8.6).

Las medidas de ICP-MS han permitido determinar en las dos muestras de suelo superficiales la cantidad de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  y de  $^{239}\text{Pu}$  (Tabla 8.5). Sin embargo, otros isótopos que sirvieran para comprobar la existencia de uranio enriquecido, como el  $^{234}\text{U}$  y el  $^{236}\text{U}$ , no se han encontrado. La concentración de  $^{240}\text{Pu}$  en estas muestras está por debajo del límite de detección del sistema de ICP-MS convencional que se ha usado en este trabajo, por lo que para encontrar los valores del cociente  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  ha sido necesario combinar los resultados de esta técnica con los obtenidos mediante espectrometría alfa en las dos alícuotas separadas de P5 y P6, tras someterlas al procedimiento radioquímico pertinente. Además de la concentración de  $^{239+240}\text{Pu}$ , mediante espectrometría alfa se ha medido el cociente  $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ . El análisis de muestras blanco durante las rutinas de medida en el ICP-MS, demostraron que no hubo contaminación cruzada, dado que el  $^{238}\text{U}$  que se encontró en ellas era del todo despreciable frente al medio  $\mu\text{g}$  de este isótopo que hay en los suelos analizados. Este hecho da consistencia a las conclusiones que puedan sacarse de los resultados compilados en la Tabla 8.5.

Muestra	$^{238}\text{U}$ (ng)	$^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ Atómico	$^{238}\text{U}$ (mBq)	$^{239}\text{Pu}$ (ng)	$^{239+240}\text{Pu}$ (Bq)	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ Actividad	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ Atómico
P5	415±17	117 ± 4	5.1 ± 0.2	0.60±0.08	1.90 ± 0.06	0.016±0.002	0.10±0.02
P6	415±24	72 ± 2	5.1 ± 0.3	4.0±0.2	11.7 ± 0.2	0.018±0.001	0.063±0.004

**Tabla 8.5: Niveles de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  y  $^{239+240}\text{Pu}$ , cocientes atómicos  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  y  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  y cociente de actividad  $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$  analizados en muestras de 0.5 gramos de suelos de Palomares. El cociente  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  se ha calculado a partir de las medidas de  $^{239+240}\text{Pu}$  (realizado mediante espectrometría alfa) y la determinación de  $^{239}\text{Pu}$  (mediante ICP-MS).**

De la tabla anterior puede inferirse que las dos muestras de suelo estudiadas están claramente contaminadas con restos del material nuclear de las bombas que explosionaron en el accidente de Palomares. Evidencia de esto es la actividad de  $^{239+240}\text{Pu}$  encontrada, que es varios

órdenes de magnitud mayor que la correspondiente a la deposición global debida a las pruebas nucleares en Europa [25,26], y particularmente en el sur de España [12].

Los dos cocientes isotópicos de plutonio,  $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$  y  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ , también son indicativos de las muestras contienen plutonio grado-bomba [27], si bien, el cociente  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  en el caso de P5 tiene una incertidumbre relativa del 20%, por lo que la precisión de este dato no es muy buena. Esto es debido a la dificultad de medir la concentración de  $^{239}\text{Pu}$  por ICP-MS en muestras que no estén muy contaminadas. En cualquier caso, los cocientes  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  encontrados son coherentes con los medidos por espectrometría de masas con aceleradores en suelos de Palomares muy afectados por el accidente [12].

Respecto a la actividad de  $^{238}\text{U}$  sólo se puede decir que es la típica de los suelos ricos en silicatos y carbonatos que contienen poca materia orgánica, como los de Palomares [28], a pesar de que sabemos que las partículas calientes (presentes en P5 y P6 como muestran la actividad de  $^{239}\text{Pu}$ ) tienen una gran concentración en peso de uranio, como se ha visto en capítulos anteriores (6 y 7) de esta memoria. Esto no es de extrañar, ya que la actividad específica de este radionucleido es muy baja. Esto se ve claramente con un sencillo cálculo. En las partículas calientes analizadas por PIXE se ha visto que el cociente  $\text{Pu}/\text{U}$  es del orden de uno, esto equivale a tener cocientes de actividad  $^{239+240}\text{Pu}/^{238}\text{U}$  del orden de  $10^5$ , por lo que una partícula caliente que tenga 10 Bq de  $^{239+240}\text{Pu}$  tan sólo aportaría  $10^{-1}\text{mBq}$  de  $^{238}\text{U}$  a la muestra de suelo que la contuviera. Esta cantidad es casi 100 veces menor que la actividad de  $^{238}\text{U}$  típica en 0.5 gramos de suelo de las características del presente en Palomares.

Sin embargo, hay otros indicadores de que la contaminación de estos suelos proviene del accidente, como el enriquecimiento en  $^{235}\text{U}$  que presentan las dos muestras de suelo aquí estudiadas. Los cocientes  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  son claramente más bajos que los correspondientes a uranio natural ( $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137$ ). Además, el enriquecimiento en  $^{235}\text{U}$  parece relacionado con los niveles de  $^{239}\text{Pu}$  encontrados en las muestras de suelo, ya que el valor más bajo del cociente  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  (72) se ha medido en la muestra con la mayor actividad de  $^{239+240}\text{Pu}$  (12 Bq), lo que indicaría una fuente común de contaminación de para estos radioisótopos. Para comprobar si esta correlación era cierta, además de los resultados para la partícula caliente M10 que se verán a continuación, se midieron dos muestras de suelos de Palomares con valores de  $^{241}\text{Am}$  típicos de fallout, es decir, en las que nos esperaba encontrar contaminación debida al accidente. En estas muestras (P4 y P7) no se pudo detectar la presencia de  $^{239}\text{Pu}$  por ICP-MS y el valor del cociente  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  en ambas muestras fue muy próximo al natural (ver Figura 8.11).

Los resultados de ICP-MS obtenidos para la partícula M10 se recogen en la Tabla 8.6. En este caso, no se ha medido ninguna alícuota de esta muestra mediante espectrometría alfa, ya que se agotó en las medidas realizadas por ICP-MS. El espectro de ICP-MS de esta partícula, para distintos barridos en la región de masas de interés, se presenta en la Figura 8.11.

Muestra	$^{238}\text{U}$ (ng)	$^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ Atómico	$^{238}\text{U}$ (mBq)	$^{239}\text{Pu}$ (ng)	$^{240}\text{Pu}$ (ng)	$^{239}\text{Pu}$ (Bq)	$^{240}\text{Pu}$ (Bq)	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ Atómico
M10	$16.0 \pm 0.3$	$5.4 \pm 0.2$	$0.199 \pm 0.003$	$8.3 \pm 0.4$	$0.53 \pm 0.02$	$19.1 \pm 0.9$	$4.5 \pm 0.2$	$0.063 \pm 0.003$

Tabla 8.6: Niveles de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  y  $^{240}\text{Pu}$ , y cocientes atómicos  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  y  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  en una partícula caliente aislada de suelos superficiales de Palomares. En esta muestra, el cociente  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  se ha determinado directamente por ICP-MS).

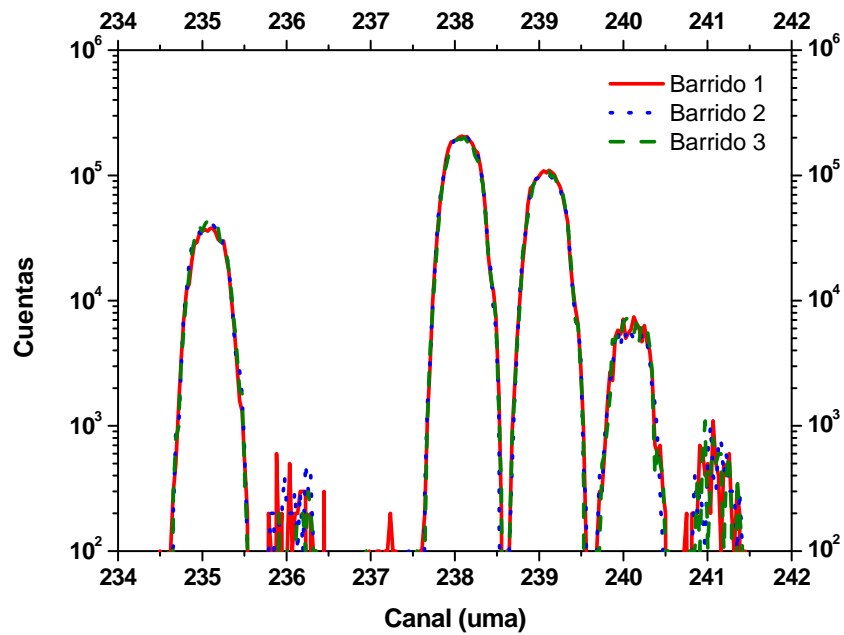


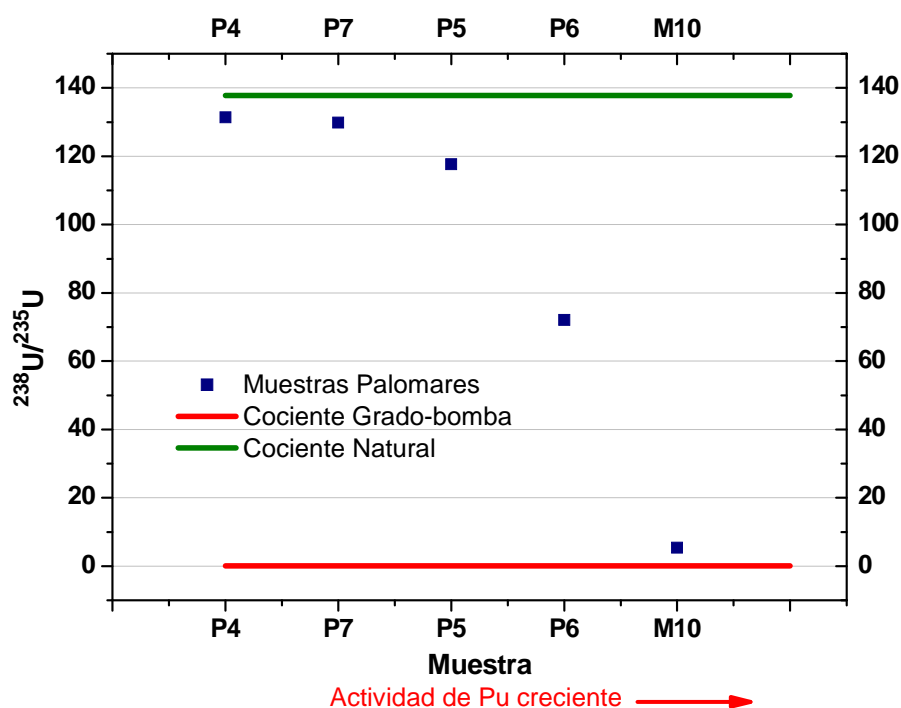
Figura 8.11: Espectro de ICP-MS correspondiente a una partícula caliente aislada.

Los resultados obtenidos para M10 confirman lo deducido a partir del análisis de los suelos, la presencia de uranio enriquecido en  $^{235}\text{U}$  es evidente, como indica el cociente atómico  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  de 5.4. La alta actividad de Pu, 23.6 Bq, y el cociente  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  de 0.063 también son una evidencia de que el plutonio puede clasificarse como de grado-bomba. El cociente isotópico  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  es coherente con el de la muestra P6 y con los valores publicados en suelos altamente contaminados de Palomares [12]. En el espectro anterior es posible ver como las señales debidas a las masas 241 (procedentes de  $^{241}\text{Pu}$  y  $^{241}\text{Am}$ ) y 236 (procedente de  $^{236}\text{U}$ ) empiezan a definirse, pero su cuantificación no es posible debido a lo próximas que están sus concentraciones al límite de detección.

Sin embargo, a pesar de que se ha dicho que la partícula M10 estaba aislada, el cociente  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  no puede considerarse totalmente representativo del material fisible dispersado tras el accidente, ya que la partícula no se sometió a ningún lavado y por lo tanto estaba rodeada por restos del suelo en el que estaba inmersa. Además, las cantidades de uranio en este caso son más bajas que para las muestras de suelo y la contaminación cruzada determinada a partir de los

blancos introducen una incertidumbre que se puede estimar en  $\sim 5\text{-}10\%$ . El cociente que sí puede tomarse como huella del combustible de las bombas es el  $^{239}\text{Pu}/^{235}\text{U}$ , ya que estos radionucleidos son mucho menos sensibles a posibles contaminaciones en el laboratorio o a la presencia de granos de suelo en la partícula.

Para visualizar como la variación del cociente  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ , que indicaría que el uranio presente en las bombas era enriquecido, está correlacionado unívocamente con la actividad de  $^{239}\text{Pu}$ , se muestra la Figura 8.12, en la que se representa el cociente  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  para todas las muestras analizadas por ICP-MS (P4, P7, P5, P6 y M10), ordenadas de menor a mayor actividad de Pu.



**Figura 8.12:** Cociente atómico  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  en muestras de Palomares con distinto grado de contaminación.

Para tener otra medida del enriquecimiento del uranio presente en las bombas de Palomares, dado el interés que este dato supone, pues hasta hace poco en la literatura sólo se hablaba de que éstas bombas eran de Pu, y por lo tanto la presencia de uranio enriquecido era descartada, se midieron mediante espectrometría alfa alícuotas de las muestras de las que quedaba disolución tras las medidas por ICP-MS. En concreto de las muestras anteriores se pudieron medir por espectrometría alfa la P7, P5 y P6. Como de la partícula aislada no quedaba disolución se aisló una nueva partícula (HPA1-3) y también se midió. En este caso el procedimiento radioquímico fue el necesario para medir uranio. Los cocientes  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  medidos coinciden con los obtenidos por ICP-MS, y en este caso merece la pena fijarse en el cociente  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  como huella del enriquecimiento del uranio. Cuando un material de uranio se

enriquece en  $^{235}\text{U}$  también lo hace en otros isótopos. En concreto, si el proceso seguido para el enriquecimiento es la difusión gaseosa, que es el método más empleado en ese tiempo, el enriquecimiento en  $^{234}\text{U}$  es mayor que en  $^{235}\text{U}$ . Los resultados encontrados corroboran las conclusiones sacadas de los experimentos realizados mediante ICP-MS, como puede verse en la Figura 8.13.

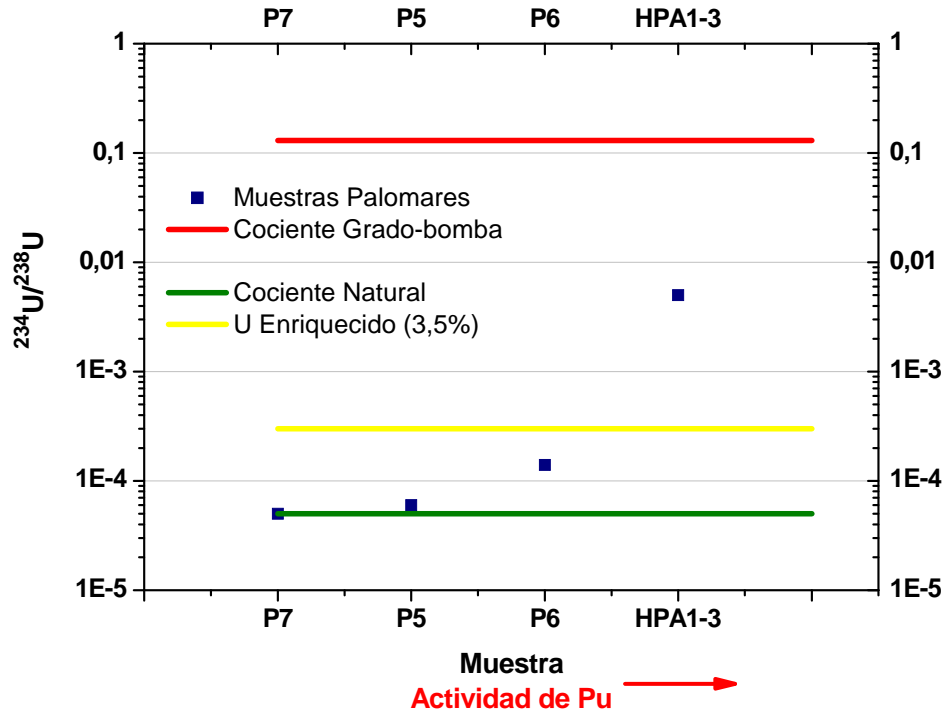


Figura 8.13: Cociente atómico  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  en muestras de Palomares con distinto grado de contaminación.

Como puede verse en la tabla 8.6, en el caso de M10 sí fue posible determinar la cantidad de  $^{240}\text{Pu}$  mediante ICP-MS, esto puede considerarse un logro, ya que aunque con sistemas de ICP-MS de alta resolución sí se ha medido este isótopo, en equipos convencionales como el que aquí se ha usado no es fácil de encontrar resultados de este tipo. El cociente atómico  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  es el mismo que se ha encontrado a lo largo de toda esta investigación con diferentes técnicas analíticas para las partículas calientes de Palomares.



### 8.3- BIBLIOGRAFÍA

- [1] SALBU B., (2007) *Speciation of radionuclides – analytical challenges within environmental impact and risk assessments*. J ENVIRON RADIOACTIV, 96(1-3), 47-53.
- [2] HISAMATSU S. Y SAKANOE M., (1984) *New spectrometric technique for the determination of the isotopic ratio  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$* . NUCL INSTRUM METH A, 226(2-3), 482-486.
- [3] JIMÉNEZ-NÁPOLES H.; LEÓN VINTRÓ L.; MITCHELL P.I.; OMAROVA A.; BURKITBAYEV M.; PRIEST N.; ARTEMYEV O.; LUKASHENKO S.. (2004) *Source-term characterization and solid speciation of plutonium at the Semipalatinsk NTS, Kazakhstan*. APPL RADIAT ISOTOPES, 61(2-3), 325-331
- [4] HURTADO S.; GARCÍA-TENORIO R.; GARCÍA-LEÓN M. (2003)  *$^{210}\text{Pb}$  determination in lead shields for low-level  $\gamma$ -spectrometry applying two independent radiometric techniques*. NUCL INSTRUM METH A , 497 (2-3), 381-388
- [5] The Lund/LBNL Nuclear Data Search Version 2.0, (1999). Available at <http://nucleardata.nuclear.lu.se/nucleardata/toi/>
- [6] GUNNINK R. (1990) *New method for calibrating a Ge detector by using only zero to four efficiency points*. NUCL INSTRUM METH A, 299(1-3), 372-376.
- [7] DEBERTIN K., HELMER G., (2001) *Gamma- and X-ray Spectrometry with Semiconductor Detectors*, Elsevier, Amsterdam.
- [8] CURRIE L. A. (1968) *Limits for qualitative detection and quantitative determination*. ANAL CHEM, 40, 586–593.
- [9] MITCHELL P. I.; LEÓN VINTRÓ L.; DAHLGAARD H.; GASCÓ C.; SÁNCHEZ-CABEZA J. A.; (1997) *Perturbation in the Pu-240/Pu-239 global fallout ratio in local sediments following the nuclear accidents at Thule (Greenland) and Palomares (Spain)*, SCI TOTAL ENVIRON, 202(1-3), 147–153.
- [10] HURTADO S. JIMÉNEZ-RAMOS M.C.; VILLA M., VIOQUE I., MANJÓN G., GARCÍA-TENORIO R.; (2008) *Numerical analysis of alpha spectra using two different codes*. APPL RADIAT ISOTOPES 66 808-812.
- [11] JIMÉNEZ-RAMOS M.C.; BARROS H.; GARCÍA-TENORIO R.; GARCÍA-LEÓN M.; VIOQUE I.; MANJÓN G. (2007) *On the presence of enriched amounts of  $^{235}\text{U}$  in hot particles from the terrestrial area affected by the Palomares accident (Spain)*. ENVIRON POLLUT, 145(2), 391-394.
- [12] CHAMIZO E.; GARCÍA-LEÓN M.; SYNAL H.-A.; SUTER M.; WACKER L. (2006) *Determination of the  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  atomic ratio in soils from Palomares (Spain) by low-energy accelerator mass spectrometry*. NUCL INSTRUM METH B , 249(1-2), 768–771

- [13] BUESSELER K.O.; SHOLKOWITZ E.R. (1987) *The geochemistry of fallout plutonium in the North Atlantic: II.  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  ratios and their significance*. GEOCHIM COSMOCHIM AC., 51(10), 2623-2637.
- [14] COOPER L.W.; KELLY J.M.; BOND L.A.; ORLANDINI K.A.; GREBMEIER J.M. (2000) *Sources of the transuranic elements plutonium and neptunium in Arctic marine sediments*. MAR CHEM, 69(3-4), 253-256.
- [15] ARAGÓN A.; ESPINOSA A., CRUZ B.; FERNÁNDEZ J.A. (2008) *Characterization of hot particles from the Palomares accident*. J ENVIRON RADIOACTIV 99(7), 1061-1067
- [16] CONWAY M.; LEON VINTRO L.; MITCHELL P. I.; GARCIA-TENORIO R.; JIMENEZ-RAMOS M. C.; BURKITBAYEV M.; PRIEST N. D. (2009) *In-vitro analysis of the dissolution kinetics and systemic availability of plutonium ingested in the form of 'hot' particles from the Semipalatinsk NTS*. APPL RADIAT ISOTOPES, 67 (5), 884-888.
- [17] CHAMIZO, E., JIMÉNEZ-RAMOS, M.C., WACKER, L., CALLEJA A., GARCÍA-LEÓN, M., GARCÍA-TENORIO, R.; (2008) *Isolation of Pu-isotopes from environmental samples using ion chromatography for accelerator mass spectrometry and alpha spectrometry*. ANAL CHIM ACTA 606 239-245.
- [18] CHAMIZO E., JIMÉNEZ-RAMOS M.C., ENAMORADO S.M., GARCÍA-LEÓN M., GARCÍA-TENORIO R., MAS J.L., MASQUÉ P., MERINO J., SANCHEZ-CABEZA J.A.; (2010) *Characterisation of the plutonium isotopic composition of a sediment core from Palomares, Spain, by low-energy AMS and alpha spectrometry*. NUCL INSTRUM METH B 268 1273–1276.
- [19] ERIKSSON, M., (2002). *On weapon plutonium in the Arctic environment (Thule, Greenland)*. PhD thesis Riso R-1321, 150 pp.
- [20] BECKER J.S., DIETZE H.-J. (1999) *Precise isotope ratio measurements for uranium, thorium and plutonium by quadrupole-based inductively coupled mass spectrometry*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry 364, 482-488.
- [21] UCHIDA S., GARCÍA-TENORIO R., TAGAMI K., GARCÍA-LEÓN M., (2000). *Determination of U isotopic ratios in environmental samples by ICP-MS*. J ANAL ATOM SPECTROM 15, 889-892.
- [22] YOSHIDA S., MURAMATSU Y., TAGAMI K., UCHIDA S., BAN-NAI T., TONEHARA H., SAHOO S., (2000). *Concentrations of uranium and  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  ratios in soil and plant samples collected around the uranium conversion building in the JCO campus*. J ENVIRON RADIOACTIV 50, 161-172.
- [23] HOWE S.E., DAVIDSON Ch.E., MCCARTNEY M., (2002). *Determination of uranium concentration and isotopic composition by means of ICP-MS in sequential extracts of sediment from the vicinity of a uranium enrichment plant*. J ANAL ATOM SPECTROM 17, 497-501.

- [24] MEINRATH A., SCHNEIDER P., MEINRATH G., (2003). *Uranium ores and depleted uranium in the environment, with a reference to uranium in the biosphere from the Erzgebirge/Sachsen, Germany*. J ENVIRON RADIOACTIV 62, 175-193.
- [25] BUNZL K., KRACKE W., (1988). *Cumulative deposition of Cs-137, Pu-238, Pu- 239+ 240 and Am-241 from global fallout in soils from forest, grassland and arable land in Bavaria (FRG)*. J ENVIRON RADIOACTIV 8, 1-14.
- [26] HOLGYE Z., FIGAS R., (1995). *Inventory of Pu-238 and Pu-239+240 in the soil of Czechoslovakia in 1990*. J ENVIRON RADIOACTIV 27, 181-199.
- [27] COOPER L.W., KELLY J.M., BOND L.A., ORLANDINI K.A., GREBMEIER J.M., (2000). *Sources of the transuranic elements plutonium and neptunium in arctic marine sediments*. MAR CHEM 69, 253-276.
- [28] UNSCEAR (1977). *Sources and Effects of Ionising Radiation*. United Nations.

## Capítulo 9:

# RESUMEN Y CONCLUSIONES.

---

Para concluir la memoria de investigación de esta Tesis Doctoral, se sintetiza someramente en este capítulo el trabajo desarrollado y se comentan las principales aportaciones realizadas.

A lo largo de estos capítulos se ha mostrado claramente el reto analítico que supone la caracterización de partículas calientes, en el rango micrométrico y milimétrico. La información contenida en esta Tesis demuestra que la conjunción de técnicas avanzadas con otras técnicas tradicionales en este área, aportan mucha información necesaria para que los expertos en radioecología puedan valorar los riesgos derivados de este tipo de contaminación, hasta hace poco ignorados. Se han obtenido las concentraciones elementales de los transuránidos con mayor interés ambiental (U, Pu y Am), así como los cocientes isotópicos más relevantes para determinar el origen de la contaminación analizada. Las contribuciones más importantes de este estudio pueden agruparse en dos bloques: desarrollos instrumentales y metodológicos y resultados técnicos y ambientales; ambos se resumen brevemente a continuación.

### 9.1- DESARROLLOS INSTRUMENTALES Y METODOLÓGICOS.

- ◆ Se ha establecido un método de búsqueda e identificación de partículas calientes, basado en el uso de la espectrometría gamma y la microscopía electrónica, que no se había aplicado con anterioridad en nuestro grupo de investigación.
- ◆ Se ha optimizado el procedimiento radioquímico para la determinación de los distintos isótopos de Pu mediante espectrometría alfa. Este nuevo método fundamentado en el uso de resinas TEVA ha supuesto claras mejoras en los rendimientos alcanzados y los tiempos de preparación de muestras. Además, el hecho de tratar con muestras muy refractarias ha llevado a la necesidad de modificar la digestión ácida para una correcta disolución de los isótopos de interés.

- ◆ Se ha sistematizado la aplicación de las técnicas PIXE y RBS al estudio de partículas calientes, con la peculiaridad de que no se tiene constancia de que haya trabajos previos similares. La combinación de ambas técnicas ha permitido la determinación de la concentración absoluta de los dos elementos más importantes en esta investigación, el uranio y el plutonio. Este hecho ha despertado un gran interés en la comunidad científica y ha dado lugar a varias colaboraciones internacionales con grupos que se dedican al estudio de este tipo de contaminación. Para ello:
  - Se han calculado las secciones eficaces de producción de rayos X (de las líneas L) del U y el Pu tras haber realizado una comparación y selección de los parámetros atómicos necesarios (secciones eficaces de ionización, rendimientos de fluorescencia y Coster Krong) tanto experimentales como teóricos, que pueden encontrarse en la bibliografía.
  - Se han implementado las librerías de los dos programas de ajuste más utilizados para PIXE (WinAxil y Gupix) con los datos de energías e intensidades relativas para el Pu y el Am, para poder obtener las áreas de los picos correspondientes a ambos elementos.
  - Se ha realizado un ejercicio de comparación, en un amplio conjunto de muestras, de los resultados de los cocientes Pu/U aportados por  $\mu$ -PIXE y  $\mu$ -XRF<sup>1</sup> analizando las líneas L, que corroboran la bondad de ambos métodos para el estudio de partículas calientes.
- ◆ Se han determinado los cocientes Pu/U en partículas calientes a través de la líneas de emisión K. No se conocen trabajos previos que utilicen estas emisiones del U y el Pu. Algunas razones que podrían explicar este hecho son las dificultades derivadas de las bajas secciones eficaces de ionización, que hacen necesario el uso de iones de alta energía (es decir, hay que realizar PIXE de alta energía<sup>2</sup>) y a su vez el uso de protones de más de 4 MeV da lugar a un aumento del fondo provocado por las reacciones nucleares que se producen con partículas tan energéticas. El desarrollo instrumental necesario para realizar este trabajo ha sido importante y ha dado lugar a ampliaciones y mejoras en las instalaciones ya existentes en el CNA. Lo más destacable en cuanto a las infraestructuras ha sido que:
  - Se ha diseñado e instalado una nueva línea de haz externo en el ciclotrón del CNA con la que se ha llevado a cabo el primer análisis de partículas calientes milimétricas, utilizando PIXE de alta energía (18 MeV).

---

<sup>1</sup> Las medidas de  $\mu$ -XRF no han sido realizadas por la autora de esta tesis doctoral.

<sup>2</sup> En este caso hablamos de PIXE de alta energía cuando la energía de los protones es  $> 4$  MeV, aceptando que no hay unanimidad en cuanto a la energía a partir de la cual puede considerarse PIXE de alta energía.

- Se ha modificado la cámara de vacío de la línea de la microsonda nuclear asociada al acelerador tandem del CNA. Se ha diseñado una brida apta para colocar un detector LEGe y se ha adaptado la electrónica necesaria al sistema de adquisición y barrido para poder realizar determinaciones del cociente Pu/U de partículas calientes micrométricas haciendo uso de las líneas K, así como para poder realizar por primera vez mapas elementales de U y Pu con estas líneas de emisión.
- ◆ Se ha puesto a punto un método de medida mediante espectrometría gamma de baja energía para la determinación del cociente isotópico  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ . Tras la adquisición del detector LEGe por parte de nuestro grupo de investigación se realizó una calibración semiempírica en eficiencia y un ajuste muy preciso de los picos principales de emisión gamma de estos isótopos de Pu, venciendo así la principal dificultad de esta investigación, que es el cálculo correcto de las áreas de los picos derivados de emisiones de intensidades del orden de 0.03 %.
- ◆ Se ha diseñado un método de preparación de muestras y medida de  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}$  en partículas calientes mediante ICP-MS<sup>3</sup>.

## 9.2- RESULTADOS TÉCNICOS Y AMBIENTALES.

- ◆ Se han encontrado en Palomares restos de contaminación remanente del accidente acaecido en 1966, se han hallado áreas donde la concentración de partículas calientes es más significativa. De las muestras de suelo tomadas en estas zonas se han aislado varias partículas calientes. Algunas de las cuales se han caracterizado en esta investigación.
- ◆ Mediante espectrometría alfa se han determinado los cocientes  $^{238}\text{Pu}/^{239-240}\text{Pu}$  que confirmaron la procedencia de las partículas como restos de material grado-bomba, permitiendo por lo tanto correlacionar la contaminación encontrada con el accidente de la bombas nucleares.
- ◆ Los resultados de microscopía electrónica han dado información sobre la morfología de las partículas calientes encontradas. Se ha observado en algunas de ellas una estructura granular que es muy importante desde el punto de vista ambiental, ya que el aumento de la superficie específica de las muestras y la mayor posibilidad de fragmentación que supone esta característica agrava los riesgos radioecológicos.

---

<sup>3</sup> A diferencia de las otras medidas presentadas en esta memoria (exceptuando las de  $\mu$ -XRF) los análisis mediante ICP-MS no los ha realizado la autora de esta tesis doctoral como responsable o experta en la técnica, se han llevado a cabo en una estrecha colaboración con el Dr. Haydn Barros, habiéndose participado en todos y cada uno de los pasos necesarios desde la búsqueda de las muestras hasta la obtención de los resultados.

- ◆ El uso de iones de distinta naturaleza (electrones, protones y partículas alfa) y con varias energías ha revelado la existencia de gradientes de concentración en las partículas calientes. Se han encontrado heterogeneidades tanto lateralmente como en profundidad. Ha podido incluso determinarse en algunos casos de manera precisa, gracias a la combinación de los resultados de PIXE con lo de RBS, que en algunas de las muestras hay un enriquecimiento de Pu en el interior de las mismas. A la hora de valorar los impactos ambientales a largo plazo de estos agregados de Pu+U, es importante tener en cuenta cómo puede ir variando la concentración de cada uno de ellos debido a los cambios que sufrirán las partículas por los agentes climáticos (desgaste, lixiviación, etc.).
- ◆ Se han analizado mediante  $\mu$ -PIXE y  $\mu$ -XRF partículas calientes de Palomares y Thule. Los cocientes Pu/U de las muestras estudiadas de Palomares indican que no hay un valor fijo que sea representativo de esta fracción, habiéndose encontrado valores que varían aproximadamente entre 0.5 y 2.5. Sin embargo, en las partículas de Thule siempre se ha encontrado un cociente menor que uno ( $\sim 0.2$ ), es decir, en todas la concentración de U es mayor que la del Pu. En cualquier caso, parece difícil sacar una conclusión sobre las similitudes y diferencias de las partículas calientes procedentes de ambos accidentes, ya que la variedad de resultados que presentan las muestras de un mismo escenario ya son muy amplias.
- ◆ Se ha comprobado el interés del uso de protones de alta energía para la caracterización de partículas de más de un milímetro de tamaño, ya que con protones de menos energía no puede obtenerse un valor del cociente Pu/U representativo de toda la partícula. Esto es debido a tres factores fundamentalmente. Por un lado, el rango de los protones de menos energía no es suficiente para explorar toda la muestra. Por otro lado, la variación de la sección eficaz con la profundidad hace que la producción de rayos X se produzca principalmente en una parte de la partícula. Y por último, los protones de bajas energías sólo excitan con una probabilidad significativa las líneas L de los átomos de U y Pu, y estos rayos X de  $\sim 20$  keV se absorben en las muestras de más de  $80\ \mu\text{m}$  con una probabilidad de un 80 %.
- ◆ Se ha podido determinar que con el set-up instalado en la microsonda para el estudio de micropartículas de Pu y U a través de las líneas K, la energía idónea de los protones para medir el cociente Pu/U es de 4 MeV, ya que a mayores energías el fondo crece más rápidamente que la sección eficaz de ionización. Sin embargo, para obtener mediante RBS la señal correspondiente al Pu+U separada de la procedente de los elementos de masas bajas y medias presentes en la muestra, hace falta utilizar protones de al menos 6 MeV de energía.
- ◆ Mediante ICP-MS se ha comprobado que el material de las bombas nucleares que transportaba el bombardero siniestrado en Palomares contenía uranio enriquecido. Los cocientes  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  y  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  indican claramente cómo las distintas muestras medidas se

alejan de los valores del uranio natural, acercándose en los casos partículas más aisladas a los cocientes de referencia de grado bomba. Además mediante esta técnica se ha determinado uno de los cocientes de isótopos de Pu de mayor interés ambiental, el cociente  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ , que permite también identificar el origen de las muestras como de armamento nuclear.

- ✦ El método puesto a punto de espectrometría gamma de baja energía ha permitido también obtener el cociente  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ . Sin embargo, poder medir esta fracción mediante una técnica no destructiva tiene un valor añadido. La información arrojada por las distintas técnicas es complementaria y no destruir las muestras puede ser de gran interés para poder aplicar otras técnicas que en el futuro presenten alguna ventaja respecto a las actuales, tal como ha ocurrido recientemente con el uso de las técnicas IBA para la investigación de este tipo de contaminación.





# Anexo A:

## PROCEDIMIENTOS RADIOQUÍMICOS

---

### **A.1- PROCEDIMIENTO RADIOQUÍMICO PARA REALIZAR ESPECTROMETRÍA ALFA**

Para realizar un adecuado análisis mediante espectrometría alfa de los isótopos de Pu en las matrices naturales (suelos, sedimentos y algas) y en las partículas calientes recogidas en Palomares, es imprescindible optimizar la extracción y purificación del Pu de la matriz inicial que lo contiene. Concretamente, la purificación de la muestra es muy importante ya que hay que asegurar que se han eliminado otros emisores alfa (uranio, torio, americio y polonio) que podrían interferir en la medida de los isótopos de Pu. Además, hay que conseguir separar el Pu de otros elementos estables que pueden provocar efectos negativos en la preparación final de la muestra, generando por ejemplo una muestra electrodepositada gruesa que conduzca a problemas de autoabsorción.

La aplicación de un procedimiento radioquímico en el que la matriz original sufre tantas alteraciones hace imprescindible el uso de un trazador que permita controlar el rendimiento total del proceso. La elección del trazador se fundamenta en tres puntos principales: debe tener un comportamiento químico análogo a los radionucleidos estudiados (luego en general será, si es posible, un isótopo del elemento que nos interesa), no debe estar presente en la matriz original y sus emisiones no pueden interferir con las del radionucleido estudiado. Los trazadores habituales para la medida de plutonio por espectrometría alfa, que cumplen las condiciones anteriores, son dos:  $^{236}\text{Pu}$  y  $^{242}\text{Pu}$ . Sus emisiones se recogen en la Tabla A.1.

$^{236}\text{Pu}$		$^{242}\text{Pu}$	
E (MeV)	I (%)	E (MeV)	I (%)
5.768	67	4.901	74
5.720	33	4.857	26

**Tabla A.1: Emisiones alfa de los isótopos  $^{236}\text{Pu}$  y  $^{242}\text{Pu}$ .**

Los picos del  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239+240}\text{Pu}$  y  $^{236}\text{Pu}$  están separados en el espectro alfa, sin embargo, la cola de baja energía de una de sus emisiones alfa del  $^{236}\text{Pu}$  interfiere con la del  $^{238}\text{Pu}$ . La concentración de este último isótopo en las muestras analizadas suele ser baja y cualquier solapamiento por pequeño que sea daría lugar a un error significativo en su cuantificación, lo que acarrearía adicionalmente errores no admisibles en la caracterización isotópica del contenido de plutonio de las bombas de Palomares. Existe otro inconveniente en el uso de  $^{236}\text{Pu}$  como trazador. El  $^{236}\text{Pu}$  decae en  $^{232}\text{U}$ , que a su vez es padre del  $^{228}\text{Th}$ , y estos isótopos tienen emisiones alfa que se sitúan entre las emisiones del  $^{238}\text{Pu}$  y  $^{239+240}\text{Pu}$ , lo que empeoraría la calidad del espectro obtenido, sobre todo en el caso de muestras de baja actividad.

El trazador escogido ha sido por lo tanto el  $^{242}\text{Pu}$ , ya que sus emisiones no interfieren en el estudio de los emisores alfa de interés,  $^{239+240}\text{Pu}$  y  $^{238}\text{Pu}$ . La cola de baja energía del  $^{239+240}\text{Pu}$  sólo podría interferir en el pico del trazador si su concentración fuera muy elevada. Esta posible interferencia puede evitarse tratando de que la cantidad de trazador añadido posea una actividad del mismo orden que la del  $^{239+240}\text{Pu}$  en la muestra que se pretende analizar.

La adición del trazador se realiza en la fase de pretratamiento. A través del conocimiento de la eficiencia de recuento y el uso de un trazador se puede estimar cual es el rendimiento químico (R) del procedimiento, a través de la expresión:

$$R = \frac{N}{t\varepsilon A_{242}} \quad (\text{A.1})$$

donde  $N$  es el número de cuentas netas en el pico del  $^{242}\text{Pu}$ ,  $t$  es el tiempo de medida,  $\varepsilon$  es la eficiencia de recuento y  $A_{242}$  es la actividad añadida de trazador.

Ahora bien, en el caso de tratamiento de muestras sólidas hay que tener siempre presente que el rendimiento químico nos da únicamente información acerca de qué fracción del plutonio previamente disuelto ha sido recuperado tras las etapas de purificación y electrodeposición, pero no nos puede decir cuánto plutonio hemos extraído del total presente en la muestra. Por esto es muy importante asegurarse de que el ataque ácido (o digestión de la muestra) empleado es lo suficientemente potente para que la extracción sea completa.

La disolución trazadora empleada ha sido preparada a partir de una solución original de  $^{242}\text{Pu}$  en  $\text{HNO}_3$  2M contenida en una ampolla de vidrio de 10 ml de capacidad, suministrada por el National Physical Laboratory (Reino Unido). Esta solución fue diluida en 500 ml de  $\text{HNO}_3$  2M. De esta forma se consiguió una disolución trazadora con una concentración de actividad de  $19.03 \pm 0.36$  mBq/ml, en la que la incertidumbre ha sido determinada con un grado de confianza no menor del 95%.

El procedimiento radioquímico elaborado dentro del desarrollo de este trabajo, se basa en el uso de resinas de Extracción Cromatográfica (EC) en la etapa de purificación del Pu. El método de EC se fundamenta en el uso de una fase soporte inerte cuyos granos han sido impregnados con una fase estacionaria con propiedades extractantes líquido-líquido. Estas resinas son altamente específicas para la purificación de elementos transuránicos con matrices iniciales complejas y no requieren para ello medios con alta acidez. De toda la familia de resinas de EC desarrolladas en los últimos años para la extracción de actínidos (TEVA, TRU y UTEVA) la resina TEVA<sup>1</sup> (tetravalent actinide specific, Eichron Industries) es la elegida para el estudio del Pu. Esto es porque mediante TEVA se obtienen los mejores resultados en la separación del Pu y del Am, y hay que recordar que la emisión alfa del  $^{241}\text{Am}$  interfiere con la del  $^{238}\text{Pu}$ .

A continuación se describirán las distintas etapas de este procedimiento. Después se muestran dos figuras que resumen el método recordando los pasos fundamentales (Figuras A.1 y A.2).

- 1. Pretratamiento.** De las muestras secadas y homogeneizadas se han tomado alícuotas de 5 g. El volumen de trazador añadido generalmente en las muestras ha sido de 2 ml por cada 5 gramos de muestras, esto es: 38.06 mBq. Es importante hacer notar lo

---

<sup>1</sup> La bibliografía utilizada para conocer el funcionamiento de las resinas TEVA es: E.P. Horwitz et al., 1993 y E.P. Horwitz et al., 1995.

siguiente, las muestras recogidas en Palomares, debido a la forma de contaminación que han sufrido, son altamente heterogéneas, como se verá en los resultados. Esto ha hecho que antes de afrontar la medida mediante espectrometría alfa se haya realizado una medida por espectrometría gamma, podemos decir “*medida de reconocimiento*”. Esta medida inicial de las matrices originales ha dado una idea del nivel de contaminación de las muestras y ha permitido añadir en cada caso la cantidad de trazador que era más adecuada.

Después de trazar la muestra, se han añadido 15 ml de HCl 0.1M para facilitar la homogenización del trazador. Después se seca la muestra en una estufa a 60° durante 4 horas. De que esta homogenización sea correcta depende la acertada valoración del rendimiento químico.

Para eliminar la materia orgánica en la medida de lo posible, y facilitar la fase de extracción, se somete la muestra a una calcinación en dos pasos. Primero, se introduce la muestra en un horno a 250° durante una hora y media, y después, hasta un total de 18 horas se sube a una temperatura entre 550° y 600°. Pueden encontrarse en la bibliografía indicaciones de que trabajar con temperaturas superiores a los 600° es inconveniente (M.P. Antón, 1998), ya que pueden formarse óxidos refractarios de Pu que dada su baja solubilidad impedirían el correcto funcionamiento de la siguiente fase, la extracción. Obviamente, en el caso de tener muestras que ya contengan esos óxidos, como las partículas calientes, esta precaución no es necesaria.

2. **Extracción.** Esta fase se pretende poner en disolución el Pu. Esta etapa es la que puede generar mayor error en la determinación de la concentración de los radionucleidos de interés. El ataque ácido con el que conseguir la extracción del Pu depende del tipo de contaminación al que nos enfrentemos.

#### Ataque ácido para muestras naturales (suelos, sedimentos y algas)

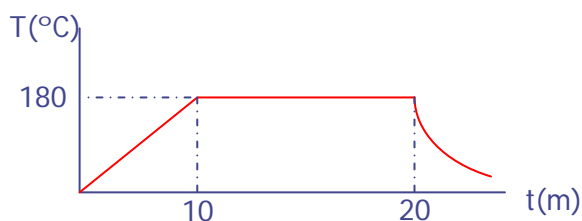
En el caso de las muestras naturales en las que la “*medida de reconocimiento*” realizada por gamma indicaba que no existían partículas calientes, se ha optado por un ataque ácido con HNO<sub>3</sub> 8M. Este ataque ácido para la extracción de Pu de aerosoles es suficiente (P.W. Krey y D.C. Bogen, 1987). Además, para eliminar la materia orgánica residual y favorecer la oxidación del Pu (III) a Pu (IV) se añaden unos ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante las 8 horas que dura el ataque ácido (Q. Chen et al., 1993).

En este momento, la muestra es filtrada para eliminar los residuos sólidos no disueltos. Para ello se emplea un embudo Buchner con un filtro e  $9\ \mu\text{m}$  de tamaño de poro.

#### Ataque ácido para partículas calientes

Cuando las muestras tratadas eran de partículas calientes aisladas o suelos que las contuvieran (esto era presumible por los elevadísimos valores de tasa de recuento encontrados mediante espectrometría gamma) el ataque ácido utilizado ha sido más fuerte. A continuación se detallan los ataques ácidos realizados en cada caso.

- a) La masa tomada de suelos contaminados con partículas calientes ha sido de 0.5 g. En este caso el ataque ácido se ha intensificado porque se ha sustituido la digestión “en abierto” por una digestión con horno microondas y se ha usado un ácido más fuerte. Concretamente se han utilizado 4 ml de  $\text{HNO}_3$  al 65 %, y la curva de temperatura programada para el microondas es la siguiente:



**Figura A0- a**

Este procedimiento está basado en el procedimiento 3015 de la Environment Protection Agency (EPA).

- b) Cuando las muestras eran partículas calientes aisladas la masa de las mismas no ha podido cuantificarse con precisión, en todos los casos puede asegurarse que ésta era inferior a 0.5 mg. Dada la naturaleza de las partículas calientes, esto es, óxidos refractarios de Pu, se ha optado por una mezcla de ácido nítrico al 65% y ácido fluorhídrico entre el 47-51% (3.5 ml: 1.5 ml) para extraer el Pu. La curva de temperaturas en estos casos ha sido:

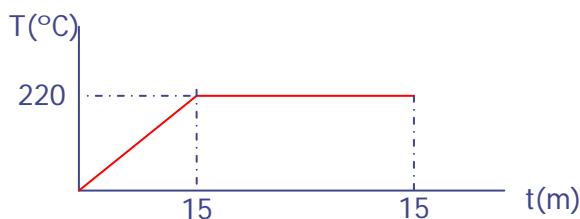


Figura A0- b

La etapa de extracción es la considerada por muchos científicos como la más importante fuente de errores en la cuantificación de algunos isótopos como el Pu. Sin embargo, en ataques ácidos donde se utilizan como agentes extractores mezclas de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HF}$  las recuperaciones de Pu alcanzan el 99%, como demuestran trabajos como el de M. Eriksson (2002).

En el caso de la digestión con microondas no siempre ha quedado residuo, cuando ha quedado se ha procedido a filtrar como se ha descrito anteriormente.

La disolución total de las partículas es fundamental para el éxito de los siguientes pasos del procedimiento, y por lo tanto para la cuantificación del Pu. Para comprobar que la ausencia de residuo implicaba disolución total de la muestra y que no existían micropartículas inapreciables a simple vista se hizo una prueba en el laboratorio. Tras el ataque ácido, se midió el volumen total de la muestra por espectrometría gamma, después se dejó la muestra varios días en reposo para que decantaran las posibles partículas en suspensión que tuviera. Se extrajo una décima parte del volumen y se midió por espectrometría gamma, siempre utilizando la misma geometría, para lo que se añadió al volumen extraído la misma matriz ácida hasta enrasar. Se obtuvo una tasa de recuento para la alícuota igual a una décima parte de la recogida en el caso del volumen de muestra total. Esto indicaba de forma precisa la ausencia en heterogeneidades presentes en la disolución.

3. **Ajuste del estado de oxidación.** En medios de baja acidez (2-3M) el complejo  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{-2}$  es retenido en las columnas de resinas TEVA. Después del ataque ácido se espera que el estado químico del Pu sea Pu(IV), que es el necesario para que se forme el complejo anterior con el ión nitrato. Sin embargo, si se quiere optimizar el uso de las resinas TEVA es conveniente asegurarse de que lo anterior es cierto. Para ello, se utiliza un sistema de ajuste del estado de oxidación en dos pasos.

En primer lugar se realiza una reducción de todo el Pu a Pu (III). Esto se consigue cambiando el medio de la muestra tras el ataque ácido a un medio de  $\text{HNO}_3$  1M y utilizando una sal de  $\text{Fe}^{2+}$  (aproximadamente 0.1 g de  $\text{FeSO}_4$ ). Después, se oxida el Pu (III) a Pu (IV) utilizando unos miligramos de  $\text{NaNO}_2$ . En esta última fase, antes de añadir el  $\text{NaNO}_2$ , ya se acondiciona la muestra al medio necesario para trabajar con estas resinas de EC, esto es un medio  $\text{HNO}_3$  entre 2 y 3 M. Después de cada uno de estos pasos se espera unos 15 minutos para que las reacciones tengan lugar.

- 4. Purificación del Pu.** Antes de comenzar con el uso de las resinas TEVA, en algunos casos se ha utilizado  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  para que aluminio formara complejos con los oxalatos y fosfatos que pudieran estar presentes en la muestra, ya que si no se eliminan pueden disminuir la eficiencia de retención del Pu en las columnas. Sin embargo, en muestras en las que no se ha procedido de esta manera se ha obtenido un buen rendimiento químico, por lo que en principio este paso podría ser prescindible. En el estudio de puesta a punto del procedimiento se tuvo en cuenta para que éste fuese completo (E. Chamizo et al., 2007).

El formato de las resinas utilizadas es una minicolumna de 2 ml de resina con un depósito libre de 5 ml. Los dos ml de resina equivalen a 0.7 g de resina con un tamaño de grano de 100-150  $\mu\text{m}$ . Los pasos a seguir en la etapa de purificación son los siguientes:

- Se acondiciona la resina con 10 ml de  $\text{HNO}_3$  3M y se introduce la muestra en la columna. En estas condiciones se está favoreciendo la retención del Pu así como la de otros actínidos que presentan el mismo estado de oxidación, (IV). Mientras, otros elementos pasan sin fijarse, son directamente eluidos, este es el caso del Am y del U que en este momento del método radioquímico deben tener estados de oxidación (III) y (VI) respectivamente.
- Para la eliminación del posible U que se haya quedado retenido en la columna se añaden 10 ml de  $\text{HNO}_3$  3M + 40 ml de  $\text{HNO}_3$  2M.
- Con 15 ml de  $\text{HCl}$  6M se eluye la fracción de Th.
- Por último, se extrae la fracción de Pu añadiendo 20 ml de  $\text{HCl}$  0.5M.
- El elutato se evapora a sequedad varias veces para evaporar todo el  $\text{HCl}$  y se va añadiendo  $\text{HNO}_3$  8M, dejando un volumen de unos 2 ml.



**5. Electrodeposición.** El método empleado es el desarrollado por L. Hallstadius (1984). Se añaden a los 2 ml de muestra 1 ml de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.3 M para evitar la posible adsorción del Pu a las paredes de la celda electrolítica. Tras evaporar la muestra hasta sequedad se disuelve el residuo con 300  $\mu\text{l}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y 4 ml de agua destilada. La disolución obtenida tiene que ponerse a pH entre 2 y 2.5, para ello se utiliza azul de timol como indicador del pH y se añaden vapores de amoníaco para subir el pH. El color inicial de la muestra con el azul de timol es magenta y el final es rosa muy claro. Si midiéramos el pH con indicadores de papel, iríamos agotando el escaso volumen de muestra que se tiene, por eso es necesario el uso de otro tipo de indicadores. Aún así, se confirma el pH final mediante indicador de papel. La muestra se echa en la celda electrolítica lavando el vaso con 5 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 1 % y volviendo a ajustar el pH entre 2 y 2.5.

Se utilizan planchetas de acero inoxidable de 25 mm de diámetro y celdas electrolíticas de metacrilato de 22 mm de diámetro. Un hilo de platino de 0.7 mm de diámetro enrollado en forma de espiral en su extremo hace de ánodo en el sistema de electrodeposición, y se sitúa entre 2 y 5 mm de la plancheta. La fuente de tensión se regula a 1.2 A y el proceso dura 2 horas.

Para que no se evapore el electrolito se tapa la celda y un minuto antes de terminar la electrodeposición se añaden 2 ml de amoníaco concentrado para evitar que el Pu pueda despegarse de la plancheta al cortar la corriente y volver al electrolito.

Por último, la plancheta se lava con agua destilada y se deja secar antes de medirla por espectrometría alfa.

Las figuras A.1 y A.2 resumen el procedimiento descrito en este apartado.

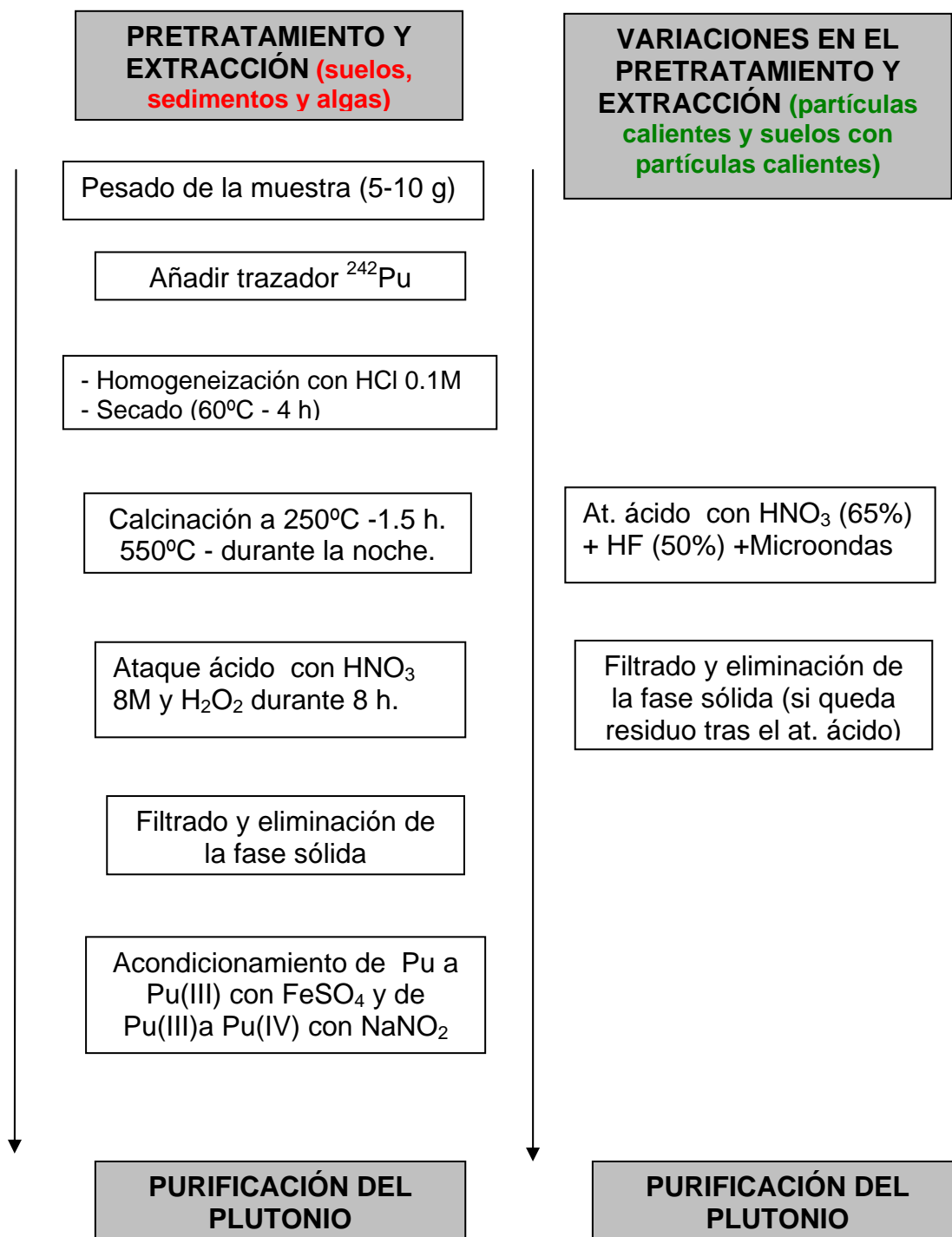


Figura A.1: Fases de pretratamiento y extracción del procedimiento radioquímico.

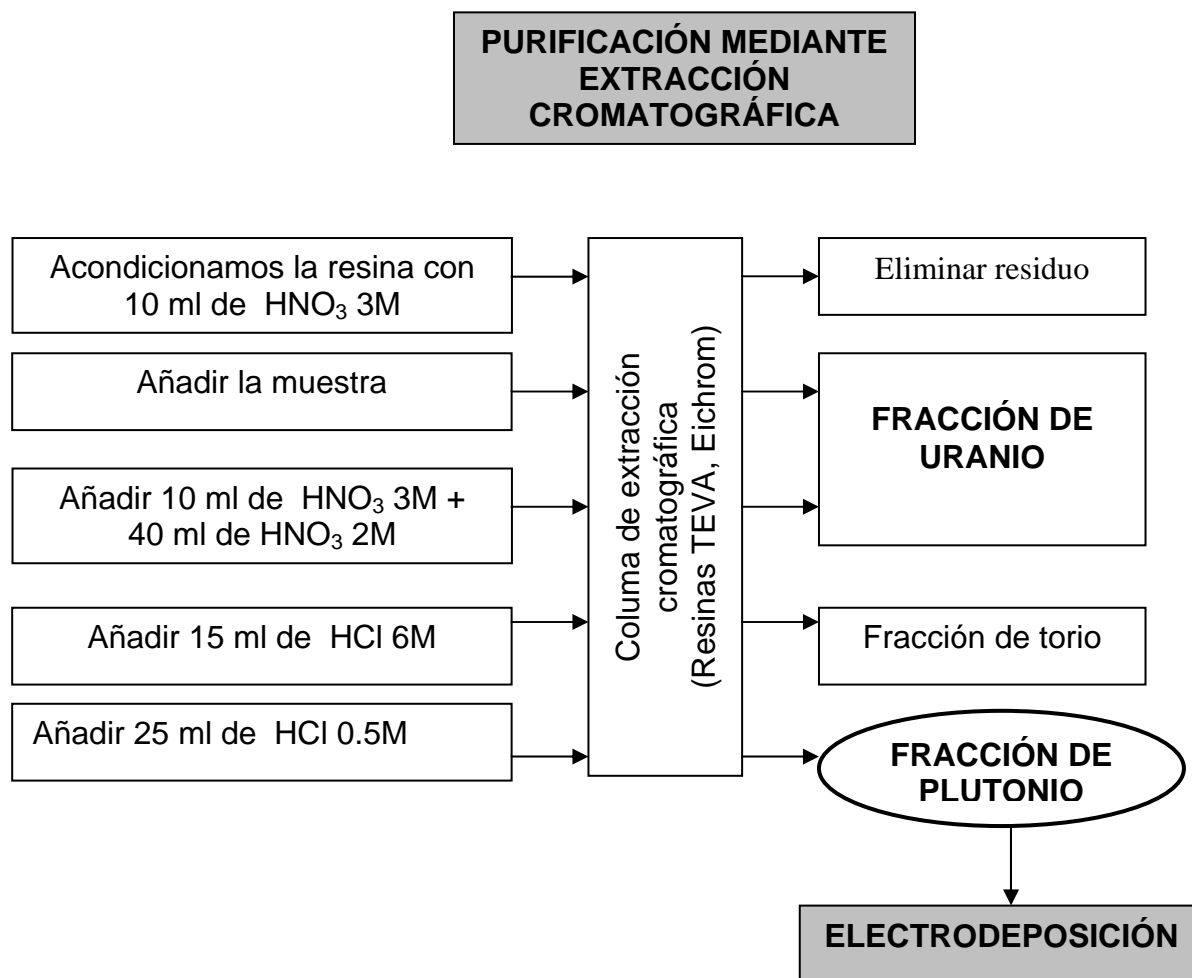


Figura A.2: Fase de purificación del Pu del procedimiento radioquímico.

## A.2- EFICIENCIA DE LAS RESINAS TEVA Y VALIDACIÓN DEL PROCEDIMIENTO

Aunque según las referencias de las resinas TEVA, éstas presentan una alta capacidad de purificar la fracción de Pu se ha querido cuantificar la fracción eliminada de posibles interferentes con el uso de estas resinas, es decir, se ha querido verificar que la separación selectiva de los isótopos de plutonio ha sido adecuada. Los principales interferentes en espectrometría alfa para la medida del Pu son el  $^{228}\text{Th}$  y el  $^{241}\text{Am}$ , ya que sus emisiones pueden solapar con las del  $^{238}\text{Pu}$  (Tabla A.2). En los casos del  $^{239+240}\text{Pu}$  y del trazador no existe este

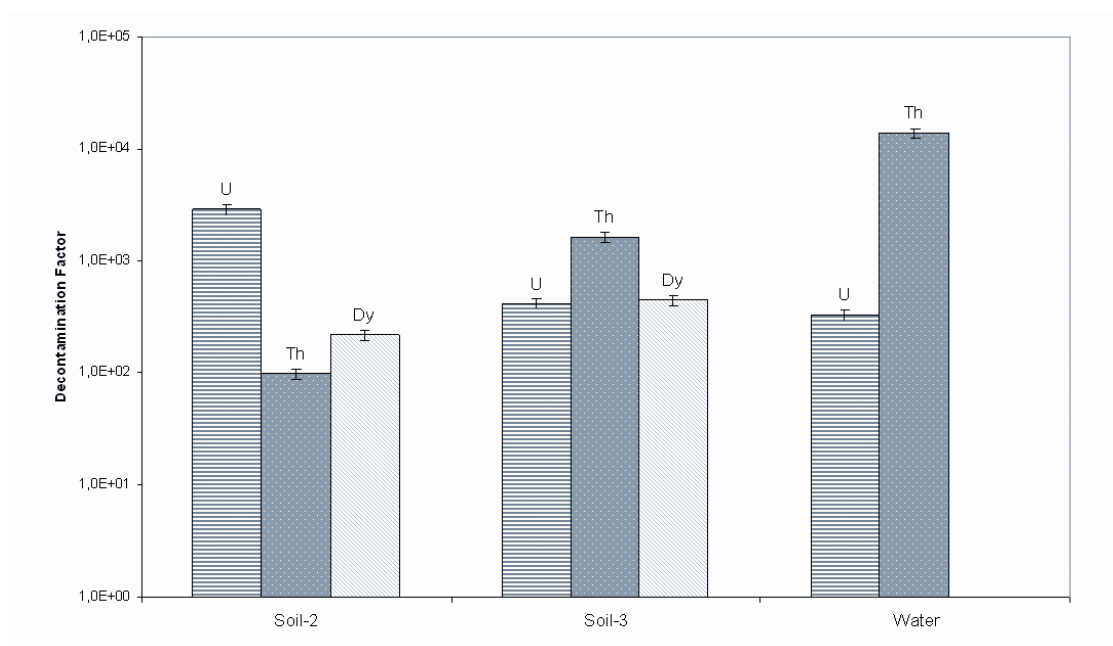
problema. La eliminación del  $^{228}\text{Th}$  podría confirmarse observado la ausencia del  $^{232}\text{Th}$  en los espectros adquiridos para cada muestra, ya que la presencia de uno implicaría necesariamente la del otro. En cuanto a la eliminación del  $^{241}\text{Am}$ , sólo la comprobación de la correcta medida del cociente isotópico  $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$  mediante la participación en ejercicios de intercomparación podría dar idea de su logro. Sin embargo, para obtener una cuantificación de las fracciones eliminadas de estos isótopos interferentes hay que hacer uso de alguna otra técnica complementaria. En este caso se ha recurrido a la espectrometría de masas.

E (MeV)	Isótopo	I (%)
5,341	$^{228}\text{Th}$	26,7
5,389	$^{241}\text{Am}$	1,3
5,423	$^{228}\text{Th}$	72,7
5,443	$^{241}\text{Am}$	12,7
5,457	$^{238}\text{Pu}$	28,3
5,486	$^{241}\text{Am}$	86
5,499	$^{238}\text{Pu}$	71,6

**Tabla A.2: Emisiones alfa características del  $^{238}\text{Pu}$  y de sus posibles interferentes ( $^{228}\text{Th}$  y  $^{241}\text{Am}$ ).**

Mediante ICP-MS se ha calculado el factor de descontaminación para el  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  (o  $^{228}\text{Th}$ ) y el  $^{160}\text{Dy}$ . El estudio del  $^{160}\text{Dy}$  es porque a través de ICP-MS no se puede medir el Am presente en las muestras de Palomares. Si utilizamos el hecho de que el comportamiento del Am y el Dy en las resinas TEVA es el mismo, ya que ambos elementos deben tener el mismo estado de oxidación durante esta fase del procedimiento radioquímico, podemos inferir que la capacidad de las estas resinas para separar el Pu del Am será la misma que para separar el Pu del Dy. Respecto al U, la eliminación de este elemento mayoritario en las muestras de suelo contribuye a obtener muestras finales, electrodepositadas, más limpias, por lo tanto, espectros mejores, con menos fondo y mejor resolución. Además, no se puede dejar de pensar en que este procedimiento para la extracción y purificación de Pu puede utilizarse para medir isótopos de este elemento mediante otras técnicas de recuento, por ejemplo mediante la espectrometría de masas con aceleradores. En ese caso, el  $^{238}\text{U}$  es un interferente principal en la cuantificación del  $^{239+240}\text{Pu}$  y su eliminación es crucial para evitar errores en la medida.

El estudio de los factores de descontaminación para el U, Dy y Th se ha realizado analizando el cociente de la concentración de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  y  $^{160}\text{Dy}$  en muestras de suelo y de agua, justo antes de pasarlas por las columnas y en las fracciones de Pu obtenida tras sus pasos por las mismas. Los valores de los factores de descontaminación son del orden de  $10^3$  para el U, entre  $10^2$  y  $10^3$  para el Dy y hasta de  $10^4$  para el Th (Figura A.3).



**Figura A.3:**Factores de descontaminación obtenidos mediante ICP-MS.

Con este resultado en el estudio de la capacidad de las resinas TEVA para purificar el Pu se puede concluir que no son necesarios pasos adicionales en el procedimiento radioquímico para eliminar los principales interferentes.

Además del ensayo anterior, se ha probado la bondad de este procedimiento para cuantificar el  $^{238}\text{Pu}$ , mediante la participación en un ejercicio de intercomparación, obteniéndose un resultado excelente (Tabla A.3.).

Alícuota 1	Alícuota 2	V. R.
$0.106 \pm 0.012$	$0.110 \pm 0.011$	$0.111 \pm 0.020$

**Tabla A.3:** Ejercicio de intercomparación CIEMAT 2005. Concentración de actividad de  $^{238}\text{Pu}$  (mBq/g). (Este trabajo).

Para la validación del procedimiento en la determinación del  $^{239+240}\text{Pu}$  se ha recurrido a un ejercicio de intercomparación interno. Se han analizado un conjunto heterogéneo de muestras, suelos, agua y cenizas, utilizando este procedimiento y el procedimiento utilizado anteriormente en nuestro laboratorio, basado en el uso de resinas de intercambio aniónico. Los resultados obtenidos en este estudio se recogen en la tabla A.4.

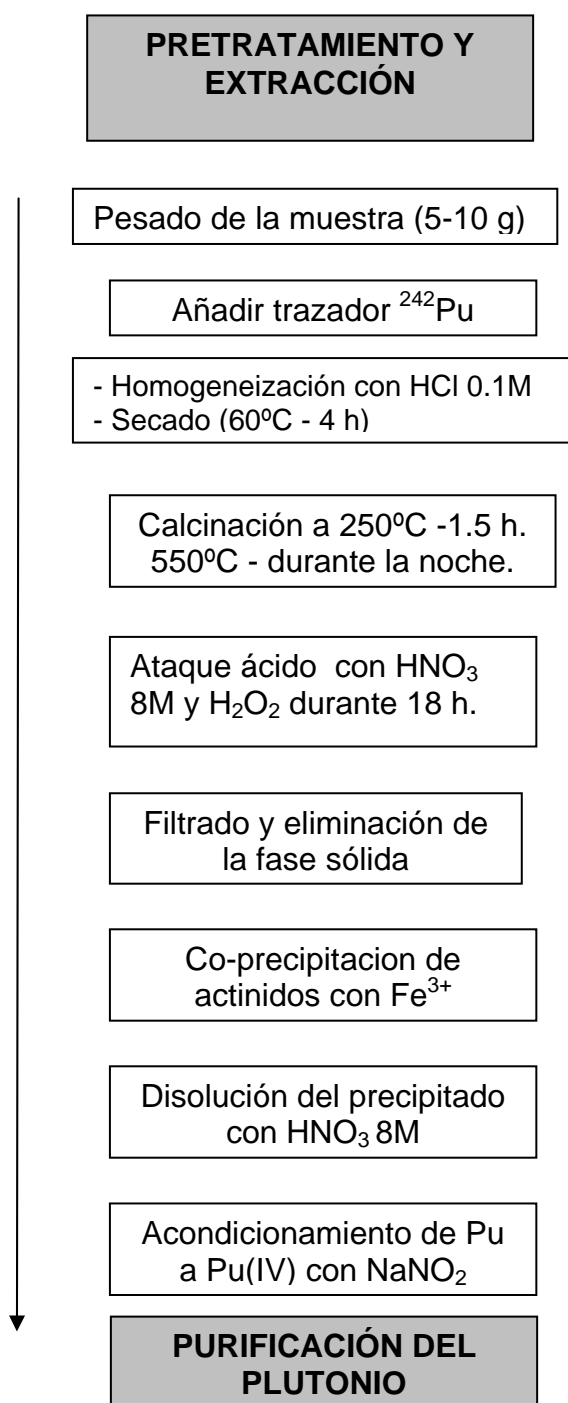
<b>Muestra</b>	$^{239+240}\text{Pu}$ (Bq/kg)	$^{239+240}\text{Pu}$ (Bq/kg)
	<b>TEVA</b>	<b>AG 1X8</b>
<b>Agua</b>	$35.0 \pm 2.2 \text{ Bq/m}^3$	$36.0 \pm 2.1 \text{ Bq/m}^3$
<b>Cenizas</b>	$0.08 \pm 0.01 \text{ Bq/kg}$	$0.08 \pm 0.01 \text{ Bq/kg}$
<b>Suelo-1 (Palomares)</b>	$49.4 \pm 1.0 \text{ Bq/kg}$	$46.5 \pm 2.3 \text{ Bq/kg}$
<b>Suelo-2 (Fallout)</b>	$2.40 \pm 0.15 \text{ Bq/kg}$	$2.37 \pm 0.09 \text{ Bq/kg}$
<b>Suelo-3 (Fallout)</b>	$1.48 \pm 0.08 \text{ Bq/kg}$	$1.44 \pm 0.07 \text{ Bq/kg}$

**Tabla A.4: Resultados de las medidas de  $^{239+240}\text{Pu}$  en pares de alícuotas de muestras de distintas matrices por dos métodos radioquímicos distintos.**

Como puede verse en la tabla anterior la coincidencia entre los resultados es muy buena, lo que sirve para completar la validación del nuevo procedimiento puesto a punto con resinas TEVA para cuantificar los distintos isótopos de Pu.

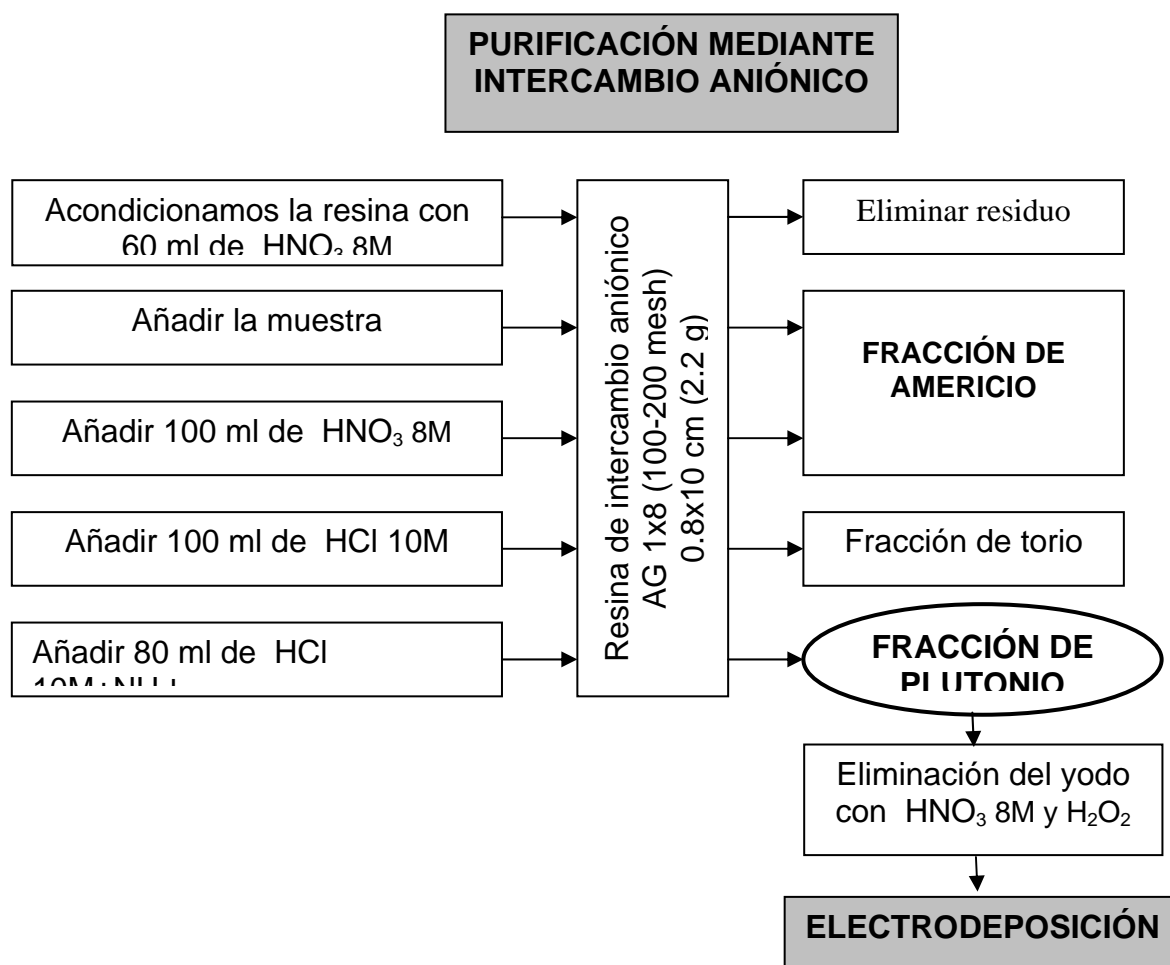
Es necesario dar una explicación de por qué existiendo un procedimiento de reconocida validez para la medida de Pu en nuestro laboratorio se acomete la tarea de buscar una alternativa metódica. El fin de encontrar un nuevo procedimiento es disminuir los tiempos de ejecución y los volúmenes de reactivos (sobre todo de alta acidez) empleados en la preparación de muestras. Además, de intentar mejorar la calidad de los espectros, concretamente la resolución, y de optimizar los rendimientos químicos. Con mejores resoluciones pueden afrontarse con mayor facilidad los trabajos de deconvolución de espectros, y con mejores rendimientos se evita tener que utilizar mayor cantidad de muestra en los casos en los que éstas presentan muy baja actividad.

Antes de mostrar las ventajas del procedimiento que se está utilizando en la actualidad en nuestras investigaciones, es conveniente resumir de forma esquemática los pasos principales del método anterior<sup>2</sup> (Figuras A.4 y A.5).



**Figura A.4:** Fases de pretratamiento y extracción del procedimiento radioquímico con resinas de intercambio aniónico.

<sup>2</sup> Para obtener información más detallada respecto a este procedimiento consultar I. Vioque 2002.



**Figura A.5: Fase de purificación del procedimiento radioquímico con resinas de intercambio aniónico.**

Las dos principales ventajas que presentan el procedimiento seguido con las resinas TEVA frente al seguido con las resinas AG 1X8 como se ha dicho son dos: la mejora en la resolución de los espectros, debido al estado final del electrodepósito y el aumento en los rendimientos químicos. En la tabla siguiente se recogen las anchuras a mitad de alturas (FWHM) obtenidas para la emisión del  $^{242}\text{Pu}$ , en un conjunto de muestras cogiendo dos alícuotas de cada una y preparándolas con los dos métodos radioquímicos.



Muestra	AG 1X8	TEVA
Suelo-1	115	68
Suelo-2	60	36
Suelo-3	70	44
Agua	50	35

**Tabla A.5: Anchura a mitad de altura en los picos de  $^{242}\text{Pu}$ , medidas en espectros obtenidos para pares de alícuotas de distintas muestras siguiendo los dos procedimientos radioquímicos.**

En la tabla anterior puede verse como la resolución obtenida con la aplicación del nuevo método es claramente mejor, siendo prácticamente la mitad en todos los casos.

En cuanto al rendimiento radioquímico también se presentan algunos de los resultados obtenidos en pares de alícuotas de muestras de distinta naturaleza (agua, suelo y cenizas), preparadas también siguiendo un procedimiento en cada alícuota.

Muestra	RQ Pu (%) TEVA method	RQ Pu (%) AG 1-X8 method
Agua	76	61
Suelo1	74	54
Suelo-2	62	55
Suelo-3	68	51
Cenizas	60	39

**Tabla A.6: Rendimiento químico obtenido en pares de alícuotas de distintas muestras siguiendo los dos procedimientos radioquímicos.**

En este caso la mejora en este parámetro también es evidente.

### **A.3- PROCEDIMIENTO DE BIODISPONIBILIDAD**

La determinación de las fracciones soluble y de intercambio (biodisponible) del plutonio en los suelos de Palomares es un paso importante en el estudio de la evolución de la contaminación presente en este municipio. Para valorar los riesgos radioecológicos derivados del Pu accidentalmente liberado en esa zona, es necesario conocer el estado químico de este elemento en dichos suelos, y una manera de conseguir esta meta es un estudio de biodisponibilidad. Además, estudios de otras fracciones del Pu son interesantes, por eso en este trabajo se han utilizado dos sencillos procedimientos para valorar las fracciones biodisponible y la fracción soluble en un medio ácido similar al presente en el tracto gastrointestinal.

Para determinar la fracción biodisponible del plutonio remanente en los suelos de Palomares a fechas actuales, se ha aplicado una técnica de extracción basada en la utilización del reactivo  $\text{Cl}_2\text{Mg}$  como extractante. Esta técnica operacional, en su aplicación a suelos, se encuentra suficientemente contrastada y validada para dar información fiable sobre el plutonio hipotéticamente biodisponible en los suelos analizados (Kennedy et al., 1997). La fracción de plutonio biodisponible en los suelos se corresponde así directamente con el plutonio extraído o disuelto en la fracción líquida extractante.

Una breve descripción de las etapas operacionales de este procedimiento se realiza a continuación:

- Se comienzan mezclando 2g de suelo con 20ml de una disolución 1M de  $\text{Cl}_2\text{Mg}$ , para agitar posteriormente la mezcla durante una hora a temperatura ambiente. La proporción suelo: extractante utilizada por nosotros (1:10) se considera como la ideal para la extracción de toda la fracción biodisponible (Kennedy et al., 1997).
- Posteriormente, se centrifuga la mezcla a 6000 r.p.m. durante quince minutos (hasta una hora) y se separan la fase sólida del sobrenadante.
- Por último se determinan las actividades de los emisores alfa de plutonio en las dos fases aplicando el procedimiento químico descrito en el apartado anterior.

Para obtener la fracción de Pu que sería susceptible de solubilizarse en el caso de ingestión accidental se ha seguido un método totalmente análogo al anterior, en el que se ha sustituido el  $\text{Cl}_2\text{Mg}$  por un ácido de baja molaridad, en concreto  $\text{HCl}$  0.16M (O. Lind et al.,

2005). El tiempo de agitación también se ha aumentado a 24 horas. El resto del procedimiento es igual al descrito anteriormente.

#### A.4- BIBLIOGRAFÍA

[1] HORWITZ E.P. , DIETZ M.L., CHIARIZIA R., DIAMOND H. (1993) *Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography*. ANAL CHIM ACTA, 281, 361 – 372.

[2] HORWITZ E.P. , DIETZ M.L., CHIARIZIA R., DIAMOND H.; MAXWELL III S. L., NELSON M.R. (1995) *Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: application to the characterization of high-level nuclear waste solutions*. ANAL CHIM ACTA, 310, 63 – 78 .

[3] ANTÓN MATEOS M. P. (1998) *Dinámica sedimentaria de radionucleidos de vida larga en el litoral Mediterráneo occidental* (Tesis Doctoral).

[4] KREY P.W. , BOGEN D.C. (1987) *Determination of acid leachable and total plutonium in large soil samples*. J RADIOANAL NUCL CH, 115, Issue 2, 335-355.

[5] CHEN Q., AARKROG A., NIELSEN S.P., DAHLGAARD H., NIES H., YU Y., MANDRUP K. (1993) *Determination of plutonium in environmental samples by controlled valence in anion exchange*. J RADIOANAL NUCL CH, 172, Issue 2, 281-288.

[6] ERIKSSON M. (2002) *On Weapons Plutonium In The Arctic Environment*. Tech. Doc. Riso-R-1321(EN)

[7] CHAMIZO E., JIMÉNEZ-RAMOS M.C., WACKER L., VIOQUE I., CALLEJA A., GARCÍA LEÓN M., GARCÍA-TENORIO R. (2008) *Isolation of Pu-isotopes from environmental samples using ion chromatography for accelerator mass spectrometry and alpha spectrometry*. ANAL CHIM ACTA 606, 239-245.

- [8] HALLSTADIUS L. (1984) *A method for electrodeposition of actinides*. NUCL INSTRUM METH., 223, 266-267.
- [9] VIOQUE I. (2002) *Elementos transuránicos en un sistema acuático continental europeo afectado por acidificación*. Tesis doctoral.
- [10] KENNEDY V.H., SANCHEZ A.I., OUGHTON D.H., ROWLAND A.P.. (1997) *Use of single and sequential chemical extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake*. ANALYST, 122: 89R-100R
- [11] LIND O.C., SALBU B., JANSSENS K., PROOST K., DAHLGAARD H. (2005) *Characterization of uranium and plutonium containing particles originating from the nuclear weapons accident in Thule, Greenland, 1968*. J ENVIRON RADIOACTIV, Vol 81, Nº 1, 21-32.